

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-175908

(43)Date of publication of application : 21.06.2002

(51)Int.Cl.

H01F 1/053  
 B22D 11/06  
 B22F 1/00  
 B22F 3/00  
 B22F 9/08  
 H01F 1/06  
 // C22C 38/00

(21)Application number : 2001-149065

(71)Applicant : SUMITOMO SPECIAL METALS  
CO LTD

(22)Date of filing : 18.05.2001

(72)Inventor : KANEKIYO HIROKAZU  
MITSUGI TOSHIO  
HIROZAWA SATORU  
SHIGEMOTO YASUTAKA  
SHIOYA YUSUKE

(30)Priority

Priority number : 2000152234 Priority date : 24.05.2000 Priority country : JP

2000201999 04.07.2000

2000224519 25.07.2000 JP

2000291485 26.09.2000

JP

JP

(54) PERMANENT MAGNET HAVING PLURAL FERROMAGNETIC PHASES, AND ITS  
MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a permanent magnet, that shows a high coercive force and magnetization, even though the magnet contains few kinds of rare-earth elements, and to provide a



BEST AVAILABLE COPY

demagnetizing curve having superior squareness.

SOLUTION: A molten alloy, having a composition expressed by  $(\text{Fe}_{1-m}\text{Tm})_{100-x-y-z}\text{Q}_x\text{R}_y\text{M}_z$  (where T, Q, and R respectively denotes one or more kinds of elements selected from among the group composed of Co and Ni, one or more kinds of elements selected from among the group composed of B and C, and rare-earth metallic elements, including Y, M denotes at least one kind of element selected from among the group composed of Ti, Zr, and Hf, and x, y, z and m respectively satisfies relations  $10 < x < 17$  at.%,  $8 \leq y \leq 9.3$  at.%,  $0.5 \leq z \leq 6$  at.%, and  $0 \leq m \leq 0.5$ ) is prepared. Then a quenched alloy, containing an  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  type compound phase having a mean particle diameter of  $\leq 50$  nm, is prepared by quenching the molten alloy in a gaseous atmosphere of pressure of  $\geq 30$  kPa. In a nanocomposite magnet manufactured from the quenched alloy, a ferromagnetic iron-based boride exists in minute amounts in the grain boundaries of the  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  type compound phase.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3264664

[Date of registration] 28.12.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-175908

(P2002-175908A)

(43)公開日 平成14年6月21日(2002.6.21)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード(参考)
H 0 1 F 1/053		B 2 2 D 11/06	3 6 0 B 4 E 0 0 4
B 2 2 D 11/06	3 6 0	B 2 2 F 1/00	B 4 K 0 1 7
B 2 2 F 1/00			Y 4 K 0 1 8
		3/00	C 5 E 0 4 0
		9/08	M

審査請求 有 請求項の数24 O L (全 25 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-149065(P2001-149065)

(22)出願日 平成13年5月18日(2001.5.18)

(31)優先権主張番号 特願2000-152234(P2000-152234)

(32)優先日 平成12年5月24日(2000.5.24)

(33)優先権主張国 日本(JP)

(31)優先権主張番号 特願2000-201999(P2000-201999)

(32)優先日 平成12年7月4日(2000.7.4)

(33)優先権主張国 日本(JP)

(31)優先権主張番号 特願2000-224519(P2000-224519)

(32)優先日 平成12年7月25日(2000.7.25)

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000183417

住友特殊金属株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

(72)発明者 金清 裕和

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号

住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(72)発明者 三次 敏夫

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号

住友特殊金属株式会社山崎製作所内

(74)代理人 100101683

弁理士 奥田 誠司

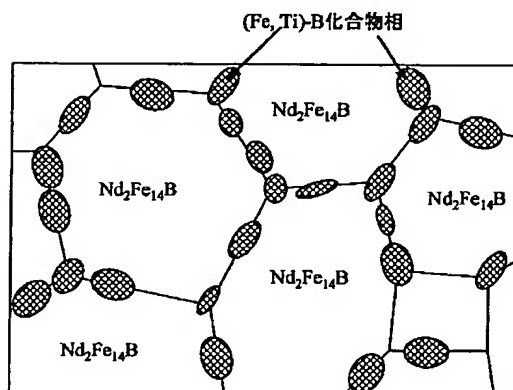
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 複数の強磁性相を有する永久磁石およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 希土類元素が少ないながらも高い保磁力および磁化を示し、減磁曲線の角形性にも優れた永久磁石を提供する。

【解決手段】 組成式が  $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_{100-x-y-z}\text{Q}_x\text{R}_y\text{M}_z$  (TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、RはYを含む1種以上の希土類金属元素、MはTi、Zr、およびHfからなる群から選択された少なくとも1種の元素)で表現され、組成比率  $x$ 、 $y$ 、 $z$  および  $m$  が、それぞれ、 $10 < x < 17 \text{ at } \%$ 、 $8 \leq y \leq 9.3 \text{ at } \%$ 、 $0.5 \leq z \leq 6 \text{ at } \%$ 、および  $0 \leq m \leq 0.5$  を満足する合金の溶湯を作製する。次に、圧力30kPa以上の雰囲気ガス中で前記合金の溶湯を急冷し、平均粒径50nm以下の  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  型化合物相を含む急冷合金を作製する。この急冷合金から作製したナノコンポジット磁石における  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  型化合物相の粒界には強磁性の鉄基硼化物が微細な状態で存在する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式が  $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_{100-x-y-z}\text{Q}_z\text{R}_y\text{M}_z$  (TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、RはLaおよびCeを実質的に含まない1種以上の希土類金属元素、MはTi、Zr、およびHfからなる群から選択された金属元素であって、Tiを必ず含む少なくとも1種の金属元素)で表現され、組成比率x、y、zおよびmが、それぞれ、

$10 < x \leq 20$  原子%、

$6 \leq y < 10$  原子%、

$0.1 \leq z \leq 12$  原子%、および

$0 \leq m \leq 0.5$

を満足し、2種類以上の強磁性結晶相を含有し、硬磁性相の平均サイズが10nm以上200nm以下、軟磁性相の平均サイズが1nm以上100nm以下の範囲内にある鉄基希土類合金磁石。

【請求項2】 組成比率x、y、zおよびmが、それぞれ、

$10 < x < 17$  at%、

$8 \leq y \leq 9.3$  at%、

$0.5 \leq z \leq 6$  at%

を満足する請求項1に記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項3】  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相、硼化物相、および $\alpha\text{-Fe}$ 相が同一の金属組織内に混在している請求項1に記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項4】 前記 $\alpha\text{-Fe}$ 相および硼化物相の平均結晶粒径は1nm以上50nm以下である請求項3に記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項5】 前記硼化物相は、強磁性の鉄基硼化物を含有している請求項4に記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項6】 前記鉄基硼化物は、 $\text{Fe}_2\text{B}$ および/または $\text{Fe}_{10}\text{B}_6$ を含有していることを特徴とする請求項5に記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項7】 組成比率xおよびzが、 $z/x \geq 0.1$ を満足する請求項1に記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項8】 前記Rの組成比率yが9.5原子%以下である請求項1に記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項9】 前記Rの組成比率yが9.0原子%以下である請求項1に記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項10】 厚さが10 $\mu\text{m}$ 以上300 $\mu\text{m}$ 以下の薄帯形状を有している請求項1から6のいずれかに記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項11】 粉末化されている請求項1から6のいずれかに記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項12】 粉末粒子の平均粒径が30 $\mu\text{m}$ 以上250 $\mu\text{m}$ 以下である請求項11に記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項13】 保磁力 $H_c \geq 480 \text{ kA/m}$ 、残留磁束密度 $B_r \geq 0.7 \text{ T}$ の硬磁気特性を有する請求項1か

ら6のいずれかに記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項14】 残留磁束密度 $B_r \geq 0.85 \text{ T}$ 、最大エネルギー積 $(BH)_{\text{max}} \geq 120 \text{ kJ/m}^3$ 、固有保磁力 $H_c \geq 480 \text{ kA/m}$ の硬磁気特性を有している請求項1から6のいずれかに記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項15】 請求項11に記載された鉄基希土類合金磁石の粉末を含む磁石粉末を樹脂で成形したボンド磁石。

【請求項16】 組成式が  $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_{100-x-y-z}\text{Q}_z\text{R}_y\text{M}_z$  (TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、RはLaおよびCeを実質的に含まない1種以上の希土類金属元素、MはTi、Zr、およびHfからなる群から選択された金属元素であって、Tiを必ず含む少なくとも1種の金属元素)で表現され、組成比率x、y、zおよびmが、それぞれ、

$10 < x \leq 20$  原子%、

$6 \leq y < 10$  原子%、

$0.1 \leq z \leq 12$  原子%、および

$0 \leq m \leq 0.5$

を満足する鉄基希土類合金磁石用急冷合金。

【請求項17】  $\alpha\text{-Fe}$ を実質的に含まず、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相及びアモルファス相を含む組織を有し、前記 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相が体積比率で全体の60%以上を占めている請求項16に記載の鉄基希土類合金磁石用急冷合金。

【請求項18】  $10 < x < 17$  at%、

$8 \leq y \leq 9.3$  at%、および

$0.5 \leq z \leq 6$  at%

を満足し、

平均粒径50nm以下の $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相が60体積%以上含まれる請求項17に記載の鉄基希土類合金磁石用急冷合金。

【請求項19】 Fe、Q (QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素)、R (Rは希土類元素)、およびTiを含有する合金溶湯を冷却することによって作製され、アモルファス相を含み、熱処理によって $\alpha\text{-Fe}$ 結晶相の成長開始より先に $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型結晶構造を持つ化合物結晶相の成長を開始する組織を有している鉄基希土類合金磁石用急冷合金。

【請求項20】 Fe、Q (QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素)、R (Rは希土類元素)、およびTiを含有する合金溶湯を作製する工程と、

前記合金溶湯を冷却し、アモルファス相を含む凝固合金を作製する工程と、

前記凝固合金を加熱することによって、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型結晶構造を持つ化合物結晶相の成長を開始させ、その後 $\alpha\text{-Fe}$ 結晶相の成長を開始させる工程と、を包含する鉄基希土類合金磁石の製造方法。

【請求項21】 ストリップキャスト法を用いて前記合金溶湯を冷却する請求項20に記載の鉄基希土類合金磁石の製造方法。

【請求項22】 組成式が  $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_{100-x-y-z}\text{Q}_y\text{R}_z\text{M}_z$  (TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、RはLaおよびCeを実質的に含まない1種以上の希土類金属元素、MはTi、Zr、およびHfからなる群から選択された金属元素であって、Tiを必ず含む少なくとも1種の金属元素)で表現され、組成比率x、y、zおよびmが、それぞれ、 $10 < x \leq 20$  原子%、 $6 \leq y < 10$  原子%、 $0.1 \leq z \leq 12$  原子%、および  $0 \leq m \leq 0.5$

を満足する合金の溶湯を作製する工程と、前記合金の溶湯を急冷することによって、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型結晶相を含む急冷合金を作製する冷却工程と、前記急冷合金を加熱し、それによって2種類以上の強磁性結晶相を含有し、硬磁性相の平均サイズが10nm以上200nm以下、軟磁性相の平均サイズが1nm以上100nm以下の範囲内にある組織を形成する工程とを包含する鉄基希土類合金磁石の製造方法。

【請求項23】 前記冷却工程において、体積比率で60%以上の $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相を含む急冷合金を作製する請求項22に記載の鉄基希土類合金磁石の製造方法。

【請求項24】 前記冷却工程は、圧力30kPa以上の雰囲気ガス中で前記合金の溶湯を急冷し、平均粒径50nm以下の $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相を含む急冷合金を作製することを含む、請求項22に記載の鉄基希土類合金磁石の製造方法。

【請求項25】 前記冷却工程は、前記合金溶湯を回転する冷却ロールの表面に接触させ、過冷却液体状態にある合金を形成する工程と、前記過冷却状態にある合金が冷却ロールから離れた後、前記雰囲気ガスによって前記過冷却状態にある合金から熱を奪い、前記 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相の成長を行なう工程と、を包含する請求項24に記載の鉄基希土類合金磁石の製造方法。

【請求項26】 前記急冷合金に対して結晶化熱処理を行ない、少なくとも $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相、 $\alpha\text{-Fe}$ 相、および硼化物相を含む3種類以上の結晶相を含有する組織を形成し、前記 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相の平均結晶粒径を20nm以上150nm以下、前記 $\alpha\text{-Fe}$ 相および硼化物相の平均結晶粒径を1nm以上50nm以下とする工程と、を包含する請求項22に記載の鉄基希土類合金磁石の製造方法。

【請求項27】 前記硼化物相は、強磁性の鉄基硼化物を含んでいる請求項26に記載の鉄基希土類合金磁石の

製造方法。

【請求項28】 前記鉄基硼化物は、 $\text{Fe}_2\text{B}$ および/または $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ を含んでいる請求項27に記載の鉄基希土類合金磁石の製造方法。

【請求項29】 ストリップキャスト法を用いて前記合金の溶湯を冷却する請求項22に記載の鉄基希土類合金磁石の製造方法。

【請求項30】 請求項22から29のいずれかに記載の鉄基希土類合金磁石の製造方法によって作製された鉄基希土類合金磁石の粉末を用意する工程と、前記鉄基希土類合金磁石の粉末を用いてボンド磁石を作製する工程とを包含するボンド磁石の製造方法。

【請求項31】 粉末表面に表面処理が施された請求項11または12に記載される鉄基希土類合金磁石。

【請求項32】 表面処理が施された請求項15に記載のボンド磁石。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種モータやアクチュエータに好適に使用される永久磁石の製造方法に関し、特に複数の強磁性相を有する鉄基希土類合金磁石の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、家電用機器、OA機器、および電装品等において、より一層の高性能化と小型軽量化が要求されている。そのため、これらの機器に使用される永久磁石については、磁気回路全体としての性能対重量比を最大にすることが求められており、例えば残留磁束密度 $B_r$ が0.5T(テスラ)以上の永久磁石を用いることが要求されている。しかし、従来の比較的安価なハードフェライト磁石によっては、残留磁束密度 $B_r$ を0.5T以上にすることはできない。

【0003】現在、0.5T以上の高い残留磁束密度 $B_r$ を有する永久磁石としては、粉末冶金法によって作製されるSm-Co系磁石が知られている。Sm-Co系磁石以外では、粉末冶金法によって作製されるNd-Fe-B系磁石や、液体急冷法によって作製されるNd-Fe-B系急冷磁石が高い残留磁束密度 $B_r$ を発揮することができる。前者のNd-Fe-B系磁石は、例えば特開昭59-46008号公報に開示されており、後者のNd-Fe-B系急冷磁石は例えば特開昭60-9852号公報に開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、Sm-Co系磁石は、原料となるSmおよびCoのいずれもが高価であるため、磁石価格が高いという欠点を有している。

【0005】Nd-Fe-B系磁石の場合は、安価なFeを主成分として(全体の60重量%~70重量%程度)含むため、Sm-Co系磁石に比べて安価ではある

が、その製造工程に要する費用が高いという問題がある。製造工程費用が高い理由のひとつは、含有量が全体の10原子%～15原子%程度を占めるNdの分離精製や還元反応に大規模な設備と多大な工程が必要になることである。また、粉末冶金法による場合は、どうしても製造工程数が多くなる。

【0006】これに対し、液体急冷法によって製造されるNd-Fe-B系急冷磁石は、溶解工程→液体冷却工程→熱処理工程といった比較的簡単な工程で得られるため、粉末冶金法によるNd-Fe-B系磁石に比べて工程費用が安いという利点がある。しかし、液体急冷法による場合、バルク状の永久磁石を得るには、急冷合金から作製した磁石粉末を樹脂と混ぜ、ボンド磁石を形成する必要があるため、成形されたボンド磁石に占める磁石粉末の充填率（体積比率）は高々80%程度である。また、液体急冷法によって作製した急冷合金は、磁氣的に等方性である。

【0007】以上の理由から、液体急冷法を用いて製造したNd-Fe-B系急冷磁石は、粉末冶金法によって製造した異方性のNd-Fe-B系焼結磁石に比べてB<sub>r</sub>が低いという問題を有している。

【0008】Nd-Fe-B系急冷磁石の特性を改善する手法としては、特開平1-7502号公報に記載されているように、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、およびWからなる群から選択された少なくとも一種の元素と、Ti、V、およびCrからなる群から選択された少なくとも一種の元素とを複合的に添加することが有効である。このような元素の添加によって、保磁力H<sub>cj</sub>と耐食性とが向上するが、残留磁束密度B<sub>r</sub>を改善する有効な方法は、ボンド磁石の密度を向上すること以外に知られていない。

【0009】Nd-Fe-B系磁石の場合、希土類元素の濃度が比較的に低い組成、すなわち、Nd<sub>1-x</sub>Fe<sub>10-x</sub>B<sub>10+x</sub>（原子%）の近傍組成を持ち、Fe<sub>2</sub>B型化合物を主相とする磁石材料が提案されている（R. Coehoorn等、J. de Phys. C8, 1998, 669～670頁）。この永久磁石材料は、液体急冷法によって作製したアモルファス合金に対して結晶化熱処理を施すことにより、軟磁性であるFe<sub>2</sub>B相および硬磁性であるNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相が混在する微細結晶集合体から形成された準安定構造を有しており、「ナノコンポジット磁石」と称されている。このようなナノコンポジット磁石については、1T以上の高い残留磁束密度B<sub>r</sub>を有することが報告されているが、その保磁力H<sub>cj</sub>は160kA/m～240kA/mと比較的に低い。そのため、この永久磁石材料の使用は、磁石の動作点が1以上になる用途に限られている。

【0010】また、ナノコンポジット磁石の原料合金に種々の金属元素を添加し、磁気特性を向上させる試みがなされているが（特開平3-261104号公報、米国特許4,836,868号、特開平7-122412号公報、国際出願の

国際公開公報W003/03403、W.C.Chan, et.al. "THE EFFECTS OF REFRACTORY METALS ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF  $\alpha$ -Fe/R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B-TYPE NANOCOMPOSITES", IEEE, Trans. Magn. No. 5, INTERMAG. 99, Kyongju, Korea p.p.3265-3267, 1999)、必ずしも充分な「コスト当りの特性値」は得られていない。

【0011】本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、高い保磁力（例えばH<sub>cj</sub>≥480kA/m）を維持しながら、残留磁束密度B<sub>r</sub>≥0.85Tを満足する優れた磁気特性を持つ鉄基合金磁石を安価に製造し得る永久磁石の製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明による鉄基希土類合金磁石は、組成式が(Fe<sub>1-x</sub>T<sub>x</sub>)<sub>100-x-y-z</sub>Q<sub>x</sub>R<sub>y</sub>M<sub>z</sub>（TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、RはLaおよびCeを実質的に含まない1種以上の希土類金属元素、MはTi、Zr、およびHfからなる群から選択された金属元素であって、Tiを必ず含む少なくとも1種の金属元素）で表現され、組成比率x、y、zおよびmが、それぞれ、10<x≤20原子%、6≤y<10原子%、0.1≤z≤12原子%、および0≤m≤0.5を満足し、2種類以上の強磁性結晶相を含有し、硬磁性相の平均サイズが10nm以上200nm以下、軟磁性相の平均サイズが1nm以上100nm以下の範囲内にある。

【0013】ある好ましい実施形態において、組成比率x、y、zおよびmは、それぞれ、10<x<17at%、8≤y≤9.3at%、0.5≤z≤6at%を満足する。

【0014】ある好ましい実施形態においては、R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型化合物相、硼化物相、およびα-Fe相が同一の金属組織内に混在している。

【0015】ある好ましい実施形態において、前記α-Fe相および硼化物相の平均結晶粒径は1nm以上50nm以下である。

【0016】ある好ましい実施形態において、前記硼化物相は、強磁性の鉄基硼化物を含んでいる。

【0017】ある好ましい実施形態において、前記鉄基硼化物は、Fe<sub>2</sub>Bおよび/またはFe<sub>3</sub>B<sub>2</sub>を含んでいる。

【0018】ある好ましい実施形態においては、組成比率xおよびzが、z/x≥0.1を満足する。

【0019】ある好ましい実施形態においては、前記Rの組成比率yが9.5原子%以下である。

【0020】ある好ましい実施形態においては、前記Rの組成比率yが9.0原子%以下である。

【0021】ある好ましい実施形態においては、厚さが10μm以上300μm以下の薄帯形状を有している。

【0022】前記鉄基希土類合金磁石は粉末化されていてもよい。この場合、粉末粒子の平均粒径は30 μm以上250 μm以下であることが好ましい。

【0023】ある好ましい実施形態においては、保磁力 $H_c$ 、 $\geq 480 \text{ kA/m}$ 、残留磁束密度 $B_r$ 、 $\geq 0.7 \text{ T}$ の硬磁気特性を有する磁石が得られる。

【0024】更に好ましい実施形態では、残留磁束密度 $B_r$ 、 $\geq 0.85 \text{ T}$ 、最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ 、 $\geq 120 \text{ kJ/m}^3$ 、固有保磁力 $H_c$ 、 $\geq 480 \text{ kA/m}$ の硬磁気特性を有している磁石が得られる。

【0025】本発明によるボンド磁石は、上記鉄基希土類合金磁石の粉末を含む磁石粉末を樹脂で成形したものである。

【0026】本発明による鉄基希土類合金磁石用急冷合金は、組成式が $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_{100-x-y-z}\text{Q}_x\text{R}_y\text{M}_z$ （TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、RはLaおよびCeを実質的に含まない1種以上の希土類金属元素、MはTi、Zr、およびHfからなる群から選択された金属元素であって、Tiを必ず含む少なくとも1種の金属元素）で表現され、組成比率x、y、zおよびmが、それぞれ、 $10 < x \leq 20$ 原子%、 $6 \leq y < 10$ 原子%、 $0.1 \leq z \leq 12$ 原子%、および $0 \leq m \leq 0.5$ を満足する。

【0027】ある好ましい実施形態では、 $\alpha\text{-Fe}$ を実質的に含まず、 $\text{R}_2\text{Fe}_{11}$ 、B型化合物相及びアモルファス相を含む組織を有し、前記 $\text{R}_2\text{Fe}_{11}$ 、B型化合物相が体積比率で全体の60%以上を占めている。

【0028】ある好ましい実施形態では、 $10 < x < 17 \text{ at\%}$ 、 $8 \leq y \leq 9.3 \text{ at\%}$ 、および $0.5 \leq z \leq 6 \text{ at\%}$ を満足し、平均粒径50 nm以下の $\text{R}_2\text{Fe}_{11}$ 、B型化合物相が60体積%以上含まれる。

【0029】本発明による鉄基希土類合金磁石用急冷合金は、Fe、Q（QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素）、R（Rは希土類元素）、およびTiを含有する合金溶湯を冷却することによって作製され、アモルファス相を含み、熱処理によって $\alpha\text{-Fe}$ 結晶相の成長開始より先に $\text{R}_2\text{Fe}_{11}$ 、B型結晶構造を持つ化合物結晶相の成長を開始する組織を有している。

【0030】本発明による鉄基希土類合金磁石の製造方法は、Fe、Q（QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素）、R（Rは希土類元素）、およびTiを含有する合金溶湯を作製する工程と、前記合金溶湯を冷却し、アモルファス相を含む凝固合金を作製する工程と、前記凝固合金を加熱することによって、 $\text{R}_2\text{Fe}_{11}$ 、B型結晶構造を持つ化合物結晶相の成長を開始させ、その後 $\alpha\text{-Fe}$ 結晶相の成長を開始させる工程とを包含する。

【0031】ある好ましい実施形態では、ストリップキャスト法を用いて前記合金溶湯を冷却する。

【0032】本発明による鉄基希土類合金磁石の製造方法は、組成式が $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_{100-x-y-z}\text{Q}_x\text{R}_y\text{M}_z$ （TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、RはLaおよびCeを実質的に含まない1種以上の希土類金属元素、MはTi、Zr、およびHfからなる群から選択された金属元素であって、Tiを必ず含む少なくとも1種の金属元素）で表現され、組成比率x、y、zおよびmが、それぞれ、 $10 < x \leq 20$ 原子%、 $6 \leq y < 10$ 原子%、 $0.1 \leq z \leq 12$ 原子%、および $0 \leq m \leq 0.5$ を満足する合金の溶湯を作製する工程と、前記合金の溶湯を急冷することによって、 $\text{R}_2\text{Fe}_{11}$ 、B型結晶相とアモルファス相とが混在する急冷合金を作製する冷却工程と、前記急冷合金を結晶化し、それによって2種類以上の強磁性結晶相を含有し、硬磁性相の平均サイズが10 nm以上200 nm以下、軟磁性相の平均サイズが1 nm以上100 nm以下の範囲内にある組織を形成する工程とを包含する。

【0033】ある好ましい実施形態では、前記冷却工程において、体積比率で60%以上の $\text{R}_2\text{Fe}_{11}$ 、B型化合物相を含む急冷合金を作製する。

【0034】ある好ましい実施形態において、前記冷却工程は、圧力30 kPa以上の雰囲気ガス中で前記合金の溶湯を急冷し、平均粒径50 nm以下の $\text{R}_2\text{Fe}_{11}$ 、B型化合物相を含む急冷合金を作製することを含む。

【0035】ある好ましい実施形態において、前記冷却工程は、前記合金溶湯を回転する冷却ロールの表面に接触させ、過冷却液体状態にある合金を形成する工程と、前記過冷却状態にある合金が冷却ロールから離れた後、前記雰囲気ガスによって前記過冷却状態にある合金から熱を奪い、前記 $\text{R}_2\text{Fe}_{11}$ 、B型化合物相の成長を行なう工程と、を包含する。

【0036】ある好ましい実施形態では、前記急冷合金に対して結晶化熱処理を行ない、少なくとも $\text{R}_2\text{Fe}_{11}$ 、B型化合物相、 $\alpha\text{-Fe}$ 相、および硼化物相を含む3種類以上の結晶相を含有する組織を形成し、前記 $\text{R}_2\text{Fe}_{11}$ 、B型化合物相の平均結晶粒径を20 nm以上150 nm以下、前記 $\alpha\text{-Fe}$ 相および硼化物相の平均結晶粒径を1 nm以上50 nm以下とする工程を包含する。

【0037】ある好ましい実施形態において、前記硼化物相は、強磁性の鉄基硼化物を含んでいる。

【0038】ある好ましい実施形態において、前記鉄基硼化物は、Fe<sub>3</sub>Bおよび/またはFe<sub>2</sub>B<sub>3</sub>を含んでいる。

【0039】ある好ましい実施形態では、ストリップキャスト法を用いて前記合金の溶湯を冷却する。

【0040】本発明によるボンド磁石の製造方法は、上記いずれかの鉄基希土類合金磁石の製造方法によって作製された鉄基希土類合金磁石の粉末を用意する工程と、前記鉄基希土類合金磁石の粉末を用いてボンド磁石を作

製する工程とを包含する。

【0041】ある好ましい実施形態では、粉末の表面に表面処理が施されている。

【0042】ある好ましい実施形態では、ボンド磁石に対して表面処理が施されている。

【0043】

【発明の実施の形態】本発明の鉄基希土類合金磁石は、Tiを含有する希土類-鉄-硼素系合金の溶湯を冷却し、それによって凝固した急冷合金から形成されている。この急冷凝固合金は、結晶相を含むものであるが、必要に応じて加熱され、更に結晶化が進められる。

【0044】本発明者は、特定範囲の組成を有する鉄基希土類合金へTiを添加することにより、合金溶湯の冷却過程で生じやすい $\alpha$ -Fe相の析出・成長を抑制し、硬磁気特性を担う $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の結晶成長を優先的かつ均一に進行させることができることを見出し、本発明を想到するに至った。

【0045】Tiを添加しなかった場合、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相の析出・成長に先だって $\alpha$ -Fe相が析出し、成長しやすい。そのため、急冷合金に対する結晶熱処理が完了した段階では、軟磁性の $\alpha$ -Fe相が粗大化してしまう。

【0046】これに対し、Tiを添加した場合は、 $\alpha$ -Fe相の析出・成長のキネティクス(kinetics)が遅くなり、析出・成長に時間を要するため、 $\alpha$ -Fe相の析出・成長が完了する前に $Nd_2Fe_{14}B$ 相の析出・成長が開始すると考えられる。このため、 $\alpha$ -Fe相が粗大化する前に $Nd_2Fe_{14}B$ 相が均一に分散した状態に大きく成長する。また、TiはBに対する親和性が強く、鉄基硼化物の中に濃縮されやすいようである。鉄基硼化物内でTiとBが強く結合することにより、Ti添加は鉄基硼化物を安定化すると考えられる。

【0047】本発明によれば、Tiの働きによって鉄基硼化物や $\alpha$ -Fe相などの軟磁性相が微細化されるとともに、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相が均一に分散し、しかも $Nd_2Fe_{14}B$ 相の体積比率が増加する。その結果、保磁力および磁化(残留磁束密度)が増加し、減磁曲線の角形性が向上する。

【0048】以下、本発明の鉄基希土類合金磁石をより詳細に説明する。

【0049】本発明の鉄基希土類合金磁石は、好適には、その組成式が $(Fe_{1-x}T_x)_{100-x-v-z}Q_yR_zM_z$ で表現される。ここで、TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、QはB(硼素)およびC(炭素)からなる群から選択された1種以上の元素、RはLaおよびCeを実質的に含まない1種以上の希土類金属元素、MはTi、Zr、およびHfからなる群から選択された少なくとも1種の金属元素であり、Tiを必ず含んでいる。

【0050】組成比率を規定するx、y、z、およびm

は、それぞれ、 $10 < x \leq 20$ 原子%、 $6 \leq y < 10$ 原子%、 $0.1 \leq z \leq 12$ 原子%、および $0 \leq m \leq 0.5$ の関係を満足することが好ましい。

【0051】本発明の鉄基希土類合金磁石は、希土類元素の組成比率が全体の10原子%未満であるにもかかわらず、Tiの添加によって磁化(残留磁束密度)がTiを添加しない場合と同等のレベルを維持するか、または増加し、減磁曲線の角形性が向上するという予想外の効果が発揮される。

【0052】本発明の鉄基希土類合金磁石では、軟磁性相のサイズが微細であるため、各構成相が交換相互作用によって結合し、硬磁性の $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相以外に鉄基硼化物や $\alpha$ -Feのような軟磁性相が存在していても、合金全体としては優れた減磁曲線の角形性を示すことが可能になる。

【0053】本発明の鉄基希土類合金磁石は、好適には、 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の飽和磁化と同等、または、それよりも高い飽和磁化を有する鉄基硼化物や $\alpha$ -Feを含有している。この鉄基硼化物は、例えば、 $Fe_{14}B$ (飽和磁化1.5T)や $Fe_{23}B_6$ (飽和磁化1.6T)である。ここで、 $R_2Fe_{14}B$ の飽和磁化は約1.6Tであり、 $\alpha$ -Feの飽和磁化は2.1Tである。

【0054】通常、Bの組成比率xが10原子%を超え、しかも希土類元素Rの組成比率yが6原子%以上8原子%以下の範囲にある場合、 $R_2Fe_{14}B$ が生成されるが、このような組成範囲にある原料合金を用いる場合であっても、本発明のようにTiを添加することにより、 $R_2Fe_{14}B$ の代わりに、 $R_2Fe_{14}B$ 、および、 $Fe_{23}B_6$ や $Fe_3B$ などの鉄基硼化物を生成することができる。これらの鉄基硼化物は磁化向上に寄与する。

【0055】本発明者の実験によると、Tiを添加した場合だけ、V、Cr、Mn、Nb、Moなどの他の種類の金属を添加した場合と異なり、磁化の低下が生じず、むしろ磁化が向上することが初めてわかった。また、Tiを添加した場合には、前述の他の添加元素と比べ、減磁曲線の角形性が特に良好なものとなった。

【0056】また、このようなTi添加効果は、B濃度が10at%を超える場合に顕著に発揮される。以下、図1を参照しながら、この点を説明する。

【0057】図1は、Tiが添加されていないNd-Fe-B磁石の最大磁気エネルギー積(BH)<sub>max</sub>と硼素濃度との関係を示すグラフである。グラフ中、白いバーは10~14at%のNdを含有する試料のデータを示し、黒いバーは8~10at%のNdを含有する試料のデータを示している。これに対し、図2は、Tiが添加されたNd-Fe-B磁石の最大磁気エネルギー積(BH)<sub>max</sub>と硼素濃度との関係を示すグラフである。グラフ中、白いバーは10~14at%のNdを含有する試料のデータを示し、黒いバーは8~10at%のNdを



含有する試料のデータを示している。

【0058】図1からわかるように、Tiが添加されていない試料では、Ndの含有量にかかわらず、硼素が10at%を超えて多くなるにつれ、最大磁気エネルギー積(BH)<sub>max</sub>が低下している。この低下の程度は、Ndの含有量が10~14at%の場合により大きい。このような傾向は従来から知られており、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相を主相とする永久磁石においては、硼素の量を10at%以下に設定することが好ましいと考えられてきた。例えば、米国特許4,836,868号は、硼素濃度は5~9.5at%の実施例を開示し、更に、硼素濃度の好ましい範囲として4at%以上12at%未満、より好ましい範囲として4at%以上10at%以下の範囲を教示している。

【0059】これに対して、Tiが添加された試料では、図2からわかるように、硼素が10at%を超える或る範囲で最大磁気エネルギー積(BH)<sub>max</sub>が向上している。この向上はNdの含有量が8~10at%の場合に特に顕著である。

【0060】このように本発明によれば、B濃度が10at%を超えると磁気特性が劣化するという従来の技術常識からは予期できない効果をTi添加によって得ることが可能になる。

【0061】次に、本発明による鉄基希土類合金磁石の製造方法を説明する。

【0062】本発明の製造方法によれば、前記の組成を有する鉄基合金の溶湯を不活性雰囲気中で冷却し、それによってR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型化合物相を全体の60体積%以上含む急冷合金を作製する。急冷合金中のR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型化合物相の平均サイズは例えば80nm以下である。この急冷合金に対して、必要に応じて熱処理を行えば、急冷合金中に残存していた非晶質を結晶化させることができる。

【0063】好ましい実施形態では、上記合金溶湯を圧力30kPa以上の雰囲気中で冷却する。それにより、合金溶湯は、冷却ロールとの接触によって急冷されるだけでなく、冷却ロールから離れた後も、雰囲気ガスによる二次冷却効果を受けて適切に冷却される。

【0064】冷却ロールの回転周速度を適切に調節することにより、冷却ロールから離れる際の合金の状態を過冷却液体状態に制御することが可能であり、過冷却状態の合金は、冷却ロールから離れた後、雰囲気ガスによって抜熱され、結晶化される。

【0065】図3を参照しながら、大気雰囲気ガスによる二次冷却効果を説明する。図3は、冷却過程開始からの経過時間(Time)と合金温度(Temperature)との関係を模式的に示すグラフである。グラフには、雰囲気ガス圧力が30kPaを超える相対的に高い場合における合金の冷却経路aと、雰囲気ガス圧力が30kPaを下回る相対的に低い場合における合金の冷

却経路bとが示されており、併せて、 $\alpha$ -Fe相、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相、およびFe<sub>23</sub>B<sub>6</sub>相の析出領域が図示されている。ここでT<sub>L</sub>は合金の融点であり、T<sub>G</sub>は合金のガラス転移温度である。

【0066】図3からわかるように、雰囲気ガスの圧力が低い場合(冷却経路b)、雰囲気ガスによる大きな二次冷却効果を期待できないため、冷却ロールの回転速度を高くし、冷却ロールによる急冷(一次冷却)の速度を相対的に高くしている。合金は冷却ロールの表面から離れた後、雰囲気ガスによって相対的に遅い速度で冷却される(二次冷却)。冷却経路bの折れ曲がっているポイントが冷却ロールから合金の剥離した時点に相当している。

【0067】一方、雰囲気ガスの圧力が相対的に高い場合(冷却経路a)、雰囲気ガスによる冷却(二次冷却)効果が強まり、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相が生成される領域を通過する時間が短縮される。このために、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の成長が抑制され、微細なNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相が得られるものと推定される。

【0068】このように、30kPaを下回るように雰囲気ガス圧力を低くすると、急冷合金中に生成されるR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型化合物相の結晶粒径が粗大化するため、最終的に得られる磁石特性が劣化してしまうことになる。

【0069】逆に、雰囲気ガスの圧力が常圧(大気圧)を超えて高くなり過ぎると、合金溶湯と冷却ロールとの間にまき込まれる雰囲気ガスの影響が大きくなり、冷却ロールによる充分な冷却が達成されなくなる。その結果、粗大な $\alpha$ -Feが析出し、良好な硬磁気特性が得られなくなる。

【0070】本発明者の実験によれば、急冷時に雰囲気ガスの圧力は、30kPa以上でしかも常圧(101.3kPa)以下に制御することが好ましく、30kPa以上90kPa以下の範囲にすることが更に好ましい。より好ましい範囲は40kPa以上60kPa以下である。

【0071】上記雰囲気ガス圧力のもとで、ロール表面周速度の好ましい範囲は4メートル/秒(m/秒)以上50m/秒以下である。ロール表面周速度が4m/秒より遅くなると、急冷合金中に含まれるR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型化合物相の結晶粒が粗大化してしまうことになる。その結果、熱処理によってR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型化合物相は更に大きくなり、磁気特性が劣化する可能性がある。

【0072】一方、ロール表面周速度が50m/秒より速くなると、急冷合金がほぼ完全な非晶質となり、R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型化合物相がほとんど析出しない状態になる。そのため、結晶化熱処理ではR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型化合物相の粒成長が著しく、組織が不均一化してしまうため、磁気特性の向上が達成されない。

【0073】実験によると、ロール表面周速度の更に好ましい範囲は5m/秒以上30m/秒以下であり、更に

好ましい範囲は5 m/秒以上20 m/秒以下である。

【0074】なお、本発明では、急冷合金中に粗大な $\alpha$ -Feをほとんど析出させず、微細な $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相を有する組織、あるいは、微細な $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相を有する組織とアモルファス相が混在した組織が作製される。これにより、熱処理後に鉄基硼化物相などの軟磁性相が硬磁性相の間(粒界)に微細に分散した状態または薄く広がった状態で存在する高性能の複合型永久磁石を得ることができる。なお、本明細書における「アモルファス相」とは、原子配列が完全に無秩序化した部分によってのみ構成される相だけではなく、結晶化の前駆体や微結晶(サイズ:数nm以下)、または原子クラスタを部分的に含んでいる相をも含むものとする。具体的には、X線回折や透過電子顕微鏡観察によって結晶構造を明確に同定できない相を広く「アモルファス相」と称することにする。

【0075】従来、本発明が対象とするような組成に類似する組成を有する合金溶湯を冷却して $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相を60体積%以上含むような急冷合金を作製しようとすると、 $\alpha$ -Feが多く析出した合金組織が得られるため、その後の結晶化熱処理で $\alpha$ -Feが粗大化してしまいう問題があった。 $\alpha$ -Feなどの軟磁性相が粗大化すると、磁石特性が大きく劣化し、到底実用に耐える永久磁石は得られない。

【0076】特に本発明で用いる原料合金組成のように硼素の含有量が比較的多い場合、硼素が持つ高いアモルファス生成能のため、合金溶湯の冷却速度を遅くしても、結晶相は生成されにくかった。そのため、従来技術によれば、合金溶湯の冷却速度を十分に低下させて $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の体積比率が60%を超えるような急冷凝固合金を作製しようとすると、 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相以外に $\alpha$ -Feまたはその前駆体が多く析出してしまい、その後の結晶化熱処理により、 $\alpha$ -Fe相の粗大化が進行し、磁石特性が大きく劣化してしまった。

【0077】以上のことから、従来、ナノコンポジット磁石の保磁力を増大させるには、合金溶湯の冷却速度を高め、急冷凝固合金の大部分がアモルファス相によって占められるような状態にした後、そのアモルファス相から結晶化熱処理により均一に微細化された組織を形成することが好ましいとの常識が存在していた。これは、微細な結晶相が分散した合金組織を持つナノコンポジットを得るには、制御しやすい熱処理工程でアモルファス相から結晶化を行なうべきと考えられていたからである。

【0078】このため、アモルファス生成能に優れたLaを原料合金に添加し、その原料合金の溶湯を急冷することによってアモルファス相を主相とする急冷凝固合金を作製した後、結晶化熱処理で $Nd_2Fe_{14}B$ 相および $\alpha$ -Fe相の両方を析出・成長させ、いずれの相も数十nm程度の微細なものとする技術が報告されている(W. C.Chan, et.al. "THE EFFECTS OF REFRACTORY METALS ON

THE MAGNETIC PROPERTIES OF  $\alpha$ -Fe/ $R_2Fe_{14}B$ -TYPE NANOCOMPOSITES", IEEE, Trans. Magn. No. 5, INTERMAG-99, Kyongju, Korea pp.3265-3267, 1999)。なお、この論文は、Tiなどの高融点金属元素の微量添加(2at%)が磁石特性を向上させることと、希土類元素であるNdの組成比率を9.5at%よりも11.0at%に増加させることが $Nd_2Fe_{14}B$ 相および $\alpha$ -Fe相の両方を微細化する上で好ましいことを教示している。上記高融点金属の添加は、硼化物( $R_2Fe_{14}B$ 、 $B$ 、 $Fe$ 、 $B$ )の生成を抑制し、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相および $\alpha$ -Fe相の2相のみからなる磁石を作製するために行なわれている。

【0079】これに対し、本発明では、添加Tiの働きにより、急冷凝固工程で $\alpha$ -Fe相の析出を抑え、更には、結晶化熱処理工程における鉄基硼化物や $\alpha$ -Fe相などの軟磁性相の粗大化を抑制することができる。

【0080】本発明によれば、希土類元素量が比較的小さい(9.3at%以下)原料合金を用いながら、磁化(残留磁束密度)および保磁力が高く、減磁曲線の角形性にも優れた永久磁石を製造することができる。

【0081】前述のように、本発明による磁石の保磁力増加は、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相を冷却工程で優先的に析出・成長させ、それによって $Nd_2Fe_{14}B$ 相の体積比率を増加させながら、しかし軟磁性相の粗大化を抑制したことによって実現する。また、磁化の増加は、Tiの働きにより、急冷凝固合金中に存在する硼素リッチな非磁性アモルファス相から強磁性鉄基硼化物などの硼化物相を生成し、結晶化熱処理後に残存する非磁性アモルファス相の体積比率を減少させたために得られたものと考えられる。

【0082】上述のようにして得られた急冷合金に対しては、必要に応じて、結晶化熱処理を行ない、 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相、硼化物相、および $\alpha$ -Fe相を含む3種類以上の結晶相を含有する組織を形成することが好ましい。この組織中、 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の平均結晶粒径は10nm以上200nm以下、硼化物相および $\alpha$ -Fe相の平均結晶粒径は1nm以上50nm以下となるように熱処理温度および時間を調節する。 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の平均結晶粒径は通常30nm以上となるが、条件によっては50nm以上になる。硼化物相や $\alpha$ -Fe相などの軟磁性相の平均結晶粒径は30nm以下となることが多く、典型的には数nmの大きさにしかない。

【0083】最終的な磁石における $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の平均結晶粒径は $\alpha$ -Fe相の平均結晶粒径よりも大きい。図4は、この磁石の金属組織を模式に示している。図4からわかるように、相対的に大きな $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の間に微細な軟磁性相が分散して存在している。このように $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の平均サイズが比較的大きい場合であっても、軟磁性相の平均サイズ

が十分に小さいため、各構成相が交換相互作用によって結合し、その結果、軟磁性相の磁化方向が硬磁性相によって拘束されるので、合金全体としては優れた減磁曲線の角形性を示すことが可能になる。

【0084】本発明の製造方法による場合、前述のように硼化物が生成されやすい理由は、 $R_2Fe_{1-x}B_x$ 型化合物相が大半を占める凝固合金を作製すると、急冷合金中に存在するアモルファス相がどうしても硼素を過剰に含むこととなるため、この硼素が結晶化熱処理で他の元素と結合して析出・成長しやすくなるためであると考えられる。しかし、熱処理前のアモルファス相に含まれる硼素と他の元素が結合して、磁化の低い化合物が生成されると、磁石全体として磁化が低下してしまう。

【0085】本発明者の実験によれば、Tiを添加した場合だけ、V、Cr、Mn、Nb、Moなどの他の種類の金属を添加した場合と異なり、磁化の低下が生じず、むしろ磁化が向上することがわかった。また、M（特にTi）を添加した場合には、前述の他の添加元素と比べ、減磁曲線の角形性が特に良好なものとなった。これらのことから、磁化の低い硼化物の生成を抑制する上でTiが特に重要な働きをしていると考えられる。特に、本発明で用いる原料合金の組成範囲のうち、硼素およびTiが比較的に少ない場合は、熱処理によって強磁性を有する鉄基硼化物相が析出しやすい。この場合、非磁性のアモルファス相中に含まれる硼素が鉄基硼化物中に取り込まれる結果、結晶化熱処理後に残存する非磁性アモルファス相の体積比率が減少し、強磁性の結晶相が増加するため、残留磁束密度 $B_r$ が向上すると考えられる。

【0086】以下、図5を参照しながら、この点をより詳細に説明する。

【0087】図5は、Tiを添加した場合、および、Tiに代えてNbなどを添加した場合における急冷凝固合金の結晶化過程における微細組織の変化を模式的に示す図である。Tiを添加した場合は、 $\alpha-Fe$ が析出する温度よりも高い温度領域において各構成相の粒成長が抑制されており、優れた硬磁気特性が維持される。これに対し、Nb、V、Crなどの金属元素を添加した場合は、 $\alpha-Fe$ が析出するような比較的高い温度領域で各構成相の粒成長が著しく進行し、各構成相の交換結合が弱まってしまい結果、減磁曲線の角形性が大きく低下する。

【0088】まず、Nb、Mo、Wを添加した場合を説明する。この場合、 $\alpha-Fe$ が析出しない比較的低い温度領域で熱処理を行えば、減磁曲線の角形性に優れた良好な硬磁気特性を得ることが可能である。しかし、このような温度で熱処理を行なった合金では、 $R_2Fe_{1-x}B_x$ 型微細結晶相が非磁性のアモルファス相中に分散して存在していると推定され、ナノコンポジット磁石の構成は形成されていない。また、更に高い温度で熱処理を行なうと、アモルファス相中から $\alpha-Fe$ 相が析出する。

この $\alpha-Fe$ 相は、Tiを添加した場合と異なり、析出後、急激に成長し、粗大化する。このため、各構成相間の交換結合が弱くなり、減磁曲線の角形性が大きく劣化してしまうことになる。

【0089】一方、Tiを添加した場合は、熱処理により、 $R_2Fe_{1-x}B_x$ 型結晶相、鉄基硼化物相、 $\alpha-Fe$ 相、およびアモルファス相を含むナノコンポジット構造が得られ、各構成相が均一に微細化する。また、Tiを添加した場合は、 $\alpha-Fe$ 相の成長が抑制される。

【0090】VやCrを添加した場合は、これらの添加金属がFeに固溶し、Feと反強磁性的に結合するため、磁化が大きく低下してしまう。また、VやCrを添加した場合、熱処理に伴う粒成長が十分に抑制されず、減磁曲線の角形性が劣化する。

【0091】このようにTiを添加した場合のみ、 $\alpha-Fe$ 相の粗大化を適切に抑制し、強磁性の鉄基硼化物を形成することが可能になる。更に、Tiは、液体急冷時にFe初晶（後に $\alpha-Fe$ に変態する $\gamma-Fe$ ）の晶出を遅らせ、過冷却液体の生成を容易にする元素として硼素や炭素とともに重要な働きをするため、合金溶湯を急冷する際の冷却速度を $10^3\text{ }^\circ\text{C}/\text{秒} \sim 10^5\text{ }^\circ\text{C}/\text{秒}$ 程度の比較的低い値にしても、 $\alpha-Fe$ を大きく析出させることなく、 $R_2Fe_{1-x}B_x$ 型結晶相とアモルファス相とが混在する急冷合金を作製することが可能になる。このことは、種々の液体急冷法の中から、特に量産に適したストリップキャスト法の採用を可能にするため、低コスト化にとって重要である。

【0092】合金溶湯を急冷して原料合金を得る方法として、ノズルオリフィスによる溶湯の流量制御を行わずに溶湯をタンディッシュから直接に冷却ロール上に注ぐストリップキャスト法は生産性が高く、製造コストの低い方法である。 $R-Fe-B$ 系希土類合金の溶湯をストリップキャスト法によっても達成可能な冷却速度範囲でアモルファス化するには、通常、B（硼素）を10原子%以上添加する必要がある。このようにBを多く添加した場合は、急冷合金に対して結晶化熱処理を行った後、非磁性のアモルファス相の他、粗大な $\alpha-Fe$ や軟磁性相である $Nd_2Fe_{14}B$ 相が析出するため、均質な微細結晶組織が得られない。その結果、強磁性相の体積比率が低下し、磁化の低下および $Nd_2Fe_{14}B$ 相の存在比率の低下により、保磁力の大幅な低下を招来する。しかしながら、本発明のようにTiを添加すると、上述した現象が観察されるため、予想外に磁化が向上する。

【0093】なお、急冷合金がアモルファス相を多く含む場合よりも、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相を多く含む状態にある方が、最終的な磁石特性は高いものが得やすい。急冷凝固合金中に占める $Nd_2Fe_{14}B$ 相の体積比率は、全体の半分以上、具体的には60体積%以上になることが好ましい。この60体積%という値は、メスバウアースペ

クトル分光法で測定されたものである。

【0094】[組成の限定理由] Qは、その全量がB（硼素）から構成されるか、または、BおよびC（炭素）の組み合わせから構成される。Qの総量に対するCの原子比率割合は0.25以下であることが好ましい。

【0095】Qの組成比率xが10原子%以下になると、急冷時の冷却速度が10<sup>3</sup>°C/秒～10<sup>5</sup>°C/秒程度と比較的低い場合、R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型結晶相とアモルファス相とが混在する急冷合金を作製することが困難になり、その後熱処理を施しても480kA/m未満のH<sub>cj</sub>しか得られない。また、液体急冷法の中でも工程費用が比較的安いストリップ・キャスト法を採用できなくなり、永久磁石の価格が上昇してしまうことになる。一方、Qの組成比率xが20原子%を超えると、結晶化熱処理後も残存するアモルファス相の体積比率が増し、同時に、構成相中で最も高い飽和磁化を有するα-Feの存在比率が減少するため、残留磁束密度B<sub>r</sub>が低下してしまう。以上のことから、Qの組成比率xは10原子%を超え、20原子%以下となるように設定することが好ましい。より好ましい組成比率xの範囲は10原子%以上17原子%以下である。

【0096】Rは、希土類元素（Yを含む）の群から選択された1種以上の元素である。LaまたはCeが存在すると、保磁力および角形性が劣化するため、LaおよびCeを実質的に含まないことが好ましい。ただし、微量のLaやCe（0.5原子%以下）が不可避免的に混入する不純物として存在する場合は、磁気特性上、問題ない。したがって、0.5原子%以下のLaやCeを含有する場合は、LaやCeを実質的に含まないといえる。

【0097】Rは、より具体的には、PrまたはNdを必須元素として含むことが好ましく、その必須元素の一部をDyおよび/またはTbで置換してもよい。Rの組成比率yが全体の6原子%未満になると、保磁力の発現に必要なR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型結晶構造を有する化合物相が十分に析出せず、480kA/m以上の保磁力H<sub>cj</sub>を得ることができなくなる。また、Rの組成比率yが10原子%以上になると、強磁性を有する鉄基硼化物やα-Feの存在量が低下する。故に、希土類元素Rの組成比率yは6原子%以上10原子%未満の範囲、例えば、6原子%以上9.5原子%以下に調節することが好ましい。より好ましいRの範囲は8原子%以上9.3原子%以下であり、最も好ましいRの範囲は8.3原子%以上9.0原子%以下である。

【0098】添加金属元素Mは、Tiを必須としており、更にZrおよび/またはHfを含んでも良い。Tiは、前述した効果を得るためには必須の元素であり、保磁力H<sub>cj</sub>および残留磁束密度B<sub>r</sub>の向上および減磁曲線の角形性の改善に寄与し、最大エネルギー積（BH）<sub>max</sub>を向上させる。

【0099】金属元素Mの組成比率zが全体の0.5原

子%未満になると、Ti添加の効果が充分に発現しない。一方、金属元素Mの組成比率zが全体の12原子%を超えると、結晶化熱処理後も残存するアモルファス相の体積比率が増すため、残留磁束密度B<sub>r</sub>の低下を招来しやすい。以上のことから、金属元素Mの組成比率zは0.5原子%以上12原子%以下の範囲とすることが好ましい。より好ましいzの範囲の下限は1.0原子%であり、より好ましいzの範囲の上限は8.0原子%である。更に好ましいzの範囲の上限は6.0原子%である。

【0100】また、Qの組成比率xが高いほど、Q（例えば硼素）を過剰に含むアモルファス相が形成されやすいので、金属元素Mの組成比率zを高くすることが好ましい。具体的には、z/x ≥ 0.1を満足させるように組成比率を調節することが好ましく、z/x ≥ 0.15を満足させることがより好ましい。

【0101】なお、Tiは特に好ましい働きをするため、金属元素MはTiを必ず含むことが好ましい。この場合、金属元素M全体に対するTiの割合（原子比率）は、70%以上であることが好ましく、90%以上であることが更に好ましい。

【0102】Feは、上述の元素の含有残余を占めるが、Feの一部をCoおよびNiの一種または二種の遷移金属元素（T）で置換しても所望の硬磁気特性を得ることができる。Feに対するTの置換量が50%を超えると、0.7T以上の高い残留磁束密度B<sub>r</sub>が得られない。このため、置換量は0%以上50%以下の範囲に限定することが好ましい。なお、Feの一部をCoで置換することによって、減磁曲線の角形性が向上するとともに、R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相のキュリー温度が上昇するため、耐熱性が向上する。CoによるFe置換量の好ましい範囲は0.5%以上40%以下である。

【0103】次に、本発明の好ましい実施形態を説明する。

【0104】[液体急冷装置] 本実施形態では、例えば、図6に示す急冷装置を用いて原料合金を製造する。酸化しやすい希土類元素RやFeを含む原料合金の酸化を防ぐため、不活性ガス雰囲気中で合金製造工程を実行する。不活性ガスとしては、ヘリウムまたはアルゴン等の希ガスや窒素を用いることができる。なお、窒素は希土類元素Rと比較的に反応しやすいため、ヘリウムまたはアルゴンなどの希ガスを用いることが好ましい。

【0105】図6の装置は、真空または不活性ガス雰囲気を持し、その圧力を調整することが可能な原料合金の溶解室1および急冷室2を備えている。図6（a）は全体構成図であり、図6（b）は、一部の拡大図である。

【0106】図6（a）に示されるように、溶解室1は、所望の磁石合金組成になるように配合された原料20を高温にて溶解する溶解炉3と、底部に出湯ノズル5

を有する貯湯容器4と、大気の進入を抑制しつつ配合原料を溶解炉3内に供給するための配合原料供給装置8とを備えている。貯湯容器4は原料合金の溶湯21を貯え、その出湯温度を所定のレベルに維持できる加熱装置(不図示)を有している。

【0107】急冷室2は、出湯ノズル5から出た溶湯21を急冷凝固するための回転冷却ロール7を備えている。

【0108】この装置においては、溶解室1および急冷室2内の雰囲気およびその圧力が所定の範囲に制御される。そのために、雰囲気ガス供給口1b、2b、および8bとガス排気口1a、2a、および8aとが装置の適切な箇所に設けられている。特にガス排気口2aは、急冷室2内の絶対圧を30kPa～常圧(大気圧)の範囲内に制御するため、ポンプに接続されている。

【0109】溶解炉3は傾動可能であり、ロート6を介して溶湯21を貯湯容器4内に適宜注ぎ込む。溶湯21は貯湯容器4内において不図示の加熱装置によって加熱される。

【0110】貯湯容器4の出湯ノズル5は、溶解室1と急冷室2との隔壁に配置され、貯湯容器4内の溶湯21を下方に位置する冷却ロール7の表面に流下させる。出湯ノズル5のオリフィス径は、例えば0.5～2.0mmである。溶湯21の粘性が大きい場合、溶湯21は出湯ノズル5内を流れにくくなるが、本実施形態では急冷室2を溶解室1よりも低い圧力状態に保持するため、溶解室1と急冷室2との間に圧力差が形成され、溶湯21の出湯がスムーズに実行される。

【0111】冷却ロール7は、熱伝導度の点からAl合金、銅合金、炭素鋼、真鍮、W、Mo、青銅から形成され得る。ただし、機械的強度および経済性の観点から、Cu、Fe、またはCuやFeを含む合金から形成することが好ましい。CuやFe以外の材料で冷却ロールを作製すると、急冷合金の冷却ロールに対する剥離性が悪くなるため、急冷合金がロールに巻き付くおそれがあり好ましくない。冷却ロール7の直径は例えば300～500mmである。冷却ロール7内に設けた水冷装置の水冷能力は、単位時間あたりの凝固潜熱と出湯量とに応じて算出し、調節される。

【0112】図6に示す装置によれば、例えば合計10kgの原料合金を10～20分間で急冷凝固させることができる。こうして形成した急冷合金は、例えば、厚さ:10～300μm、幅:2mm～3mmの合金薄帯(合金リボン)22となる。

【0113】[液体急冷法]まず、前述の組成式で表現される原料合金の溶湯21を作製し、図6の溶解室1の貯湯容器4に貯える。次に、この溶湯21は出湯ノズル5から減圧Ar雰囲気中の水冷ロール7上に出湯され、冷却ロール7との接触によって急冷され、凝固する。急冷凝固方法としては、冷却速度を高精度に制御できる方

法を用いる必要がある。

【0114】本実施形態の場合、溶湯21の冷却凝固に際して、冷却速度を $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4$ °C/秒とすることが好ましく、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ °C/秒とすることが更に好ましい。

【0115】合金の溶湯21が冷却ロール7によって冷却される時間は、回転する冷却ロール7の外周表面に合金が接触してから離れるまでの時間に相当し、その間に、合金の温度は低下し、過冷却液体状態になる。その後、過冷却状態の合金は冷却ロール7から離れ、不活性雰囲気中を飛行する。合金は薄帯状態で飛行している間に雰囲気ガスに熱を奪われる結果、その温度は更に低下する。本発明では、雰囲気ガスの圧力を30kPa～常圧の範囲内に設定しているため、雰囲気ガスによる放熱効果が強まり、合金中にNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型化合物を均一微細に析出・成長させることができる。なお、適切な量のTiなどの元素Mを原料合金中に添加していない場合には、上述したような冷却過程を経た急冷合金中には、α-Feが優先的に析出・成長するため、最終的な磁石特性が劣化してしまうことになる。

【0116】本実施形態では、ロール表面速度を10m/秒以上30m/秒以下の範囲内に調節し、かつ、雰囲気ガスによる二次冷却効果を高めるために雰囲気ガス圧力を30kPa以上にするることによって、平均粒径80nm以下の微細なR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型化合物相を60体積%以上含む急冷合金を作製している。

【0117】なお、本発明で用いる合金溶湯の急冷法は、上述の片ロール法に限定されず、双ロール法、ガスアトマイズ法、ノズルやオリフィスによる流量制御を行わない方法であるストリップキャスト法、更には、ロール法とガスアトマイズ法とを組み合わせた冷却法などであってもよい。

【0118】上記急冷法の中でも、ストリップキャスト法の冷却速度は比較的低く、 $10^2 \sim 10^3$ °C/秒である。本実施形態では、適切な量のTiを合金に添加することにより、ストリップキャスト法による場合でもFe初晶を含まない組織が大半を占める急冷合金を形成することができる。ストリップキャスト法は、工程費用が他の液体急冷法の半分程度以下であるため、片ロール法に比べて大量の急冷合金を作製する場合に有効であり、量産化に適した技術である。原料合金に対して元素Mを添加しない場合や、元素Tiの代わりにCr、V、Mn、Mo、Ta、および/またはWを添加した場合には、ストリップキャスト法を用いて急冷合金を形成しても、Fe初晶を多く含む金属組織が生成するため、所望の金属組織を形成することができない。

【0119】[熱処理]本実施形態では、熱処理をアルゴン雰囲気中で実行する。好ましくは、昇温速度を5°C/秒～20°C/秒として、550°C以上850°C以下の温度で30秒以上20分以下の時間保持した後、室温ま

で冷却する。この熱処理によって、アモルファス相中に準安定相の微細結晶が析出・成長し、ナノコンジット組織構造が形成される。本発明によれば、熱処理の開始時点で既に微細な $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型結晶相が全体の60体積%以上存在しているため、 $\alpha\text{-Fe}$ 相や他の結晶相の粗大化が抑制され、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型結晶相以外の各構成相（軟磁性相）が均一に微細化される。

【0120】なお、熱処理温度が550℃を下回ると、熱処理後もアモルファス相が多く残存し、急冷条件によっては、保磁力が充分なレベルに達しない場合がある。また、熱処理温度が850℃を超えると、各構成相の粒成長が著しく、残留磁束密度 $B_r$ が低下し、減磁曲線の角形性が劣化する。このため、熱処理温度は550℃以上850℃以下が好ましいが、より好ましい熱処理温度の範囲は570℃以上820℃以下である。

【0121】本発明では、雰囲気ガスによる二次冷却効果のため、急冷合金中に充分な量の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相が均一かつ微細に析出している。このため、急冷合金に対して敢えて結晶化熱処理を行なわない場合でも、急冷凝固合金自体が充分な磁石特性を発揮し得る。そのため、結晶化熱処理は本発明に必須の工程ではないが、これを行なうことが磁石特性向上のためには好ましい。なお、従来に比較して低い温度の熱処理でも充分に磁石特性を向上させることが可能である。

【0122】熱処理雰囲気は、合金の酸化を防止するため、不活性ガス雰囲気が好ましい。0.1kPa以下の真空中で熱処理を行っても良い。

【0123】熱処理前の急冷合金中には、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相およびアモルファス相以外に、 $\text{Fe}_3\text{B}$ 相、 $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ 、および $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_3$ 相等の準安定相が含まれていても良い。その場合、熱処理によって、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_3$ 相は消失し、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の飽和磁化と同等、または、それよりも高い飽和磁化を示す鉄基硼化物（例えば $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ ）や $\alpha\text{-Fe}$ を結晶成長させることができる。

【0124】本発明の場合、最終的に $\alpha\text{-Fe}$ のような軟磁性相が存在していても、軟磁性相と硬磁性相とが交換相互作用によって磁氣的に結合するため、優れた磁気特性が発揮される。

【0125】熱処理後における $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相の平均結晶粒径は、単軸結晶粒径である300nm以下となる必要があり、20nm以上150nm以下であることが好ましく、20nm以上100nm以下であることが更に好ましい。これに対し、硼化物相や $\alpha\text{-Fe}$ 相の平均結晶粒径が50nmを超えると、各構成相間に働く交換相互作用が弱まり、減磁曲線の角形性が劣化するため、 $(BH)_{\text{max}}$ が低下してしまう。これらの平均結

晶粒径が1nmを下回ると、高い保磁力を得られなくなる。以上のことから、硼化物相や $\alpha\text{-Fe}$ 相などの軟磁性相の平均結晶粒径は1nm以上50nm以下であることが好ましく、30nm以下であることが更に好ましい。

【0126】なお、熱処理前に急冷合金の薄帯を粗く切断または粉碎しておいてもよい。

【0127】熱処理後、得られた磁石を微粉碎し、磁石粉末（磁粉）を作製すれば、その磁粉から公知の工程によって種々のボンド磁石を製造することができる。ボンド磁石を作製する場合、鉄基希土類合金磁粉はエポキシ樹脂やナイロン樹脂と混合され、所望の形状に成形される。このとき、ナノコンジット磁粉に他の種類の磁粉、例えば $\text{Sm-Fe-N}$ 系磁粉やハードフェライト磁粉を混合してもよい。

【0128】上述のボンド磁石を用いてモータやアクチュエータなどの各種の回転機を製造することができる。

【0129】本発明の磁石粉末を射出成形ボンド磁石用に用いる場合は、平均粒度が200 $\mu\text{m}$ 以下になるように粉碎することが好ましく、より好ましい粉末の平均粒径は30 $\mu\text{m}$ 以上150 $\mu\text{m}$ 以下である。また、圧縮成形ボンド磁石用に用いる場合は、粒度が300 $\mu\text{m}$ 以下になるように粉碎することが好ましく、より好ましい粉末の平均粒径は30 $\mu\text{m}$ 以上250 $\mu\text{m}$ 以下である。さらに好ましくは、粒径分布に2つのピークを持ち、平均粒径が50 $\mu\text{m}$ 以上200 $\mu\text{m}$ 以下にある。

【0130】なお、粉末の表面にカップリング処理や化成処理、鍍金などの表面処理を施すことにより、成形方法を問わずボンド磁石成形時の成形性や得られるボンド磁石の耐食性および耐熱性を改善できる。また、成形後のボンド磁石表面に樹脂塗装や化成処理、鍍金などの表面処理を施した場合も、粉末の表面処理と同様にボンド磁石の耐食性および耐熱性を改善できる。

【0131】

【実施例】まず、Qの組成比率xおよびMの組成比率zが、それぞれ10<x<15原子%および0.1<z<10原子%を満足する実施例と比較例について説明する。

【0132】表1に示す組成を有する試料（No. 1～No. 12）の各々について、純度99.5%以上のB、C、Fe、Co、Ti、Nd、Pr、Tb、およびDyの材料を用いて総量が30グラム）となるように秤量し、石英つば内に投入した。ここで、試料No. 1～No. 8は本発明の実施例に相当し、試料No. 9～No. 12は比較例に相当する。

【0133】

【表1】

		組成(at%)				ロール速度 m/秒	熱処理温度 ℃
		Fe	Q	R	M		
実施例	1	Fe 79	B 11	Nd 9	Ti 1	20.0	660
	2	Fe 78.7	B 10.3	Nd 9	Ti 2	12.0	700
	3	Fe 76.7	B 10.3	Nd 9	Ti 4	9.0	760
	4	Fe 69+Co 3	B 14	Nd 3+Pr 3	Ti 6	9.0	740
	5	Fe 68+Co 3.5	B 7+C 4	Nd 9.5	Ti 8	7.0	780
	6	Fe 78.7	B 10.3	Nd 8+Dy 1	Ti 2	12.0	720
	7	Fe 78.7	B 5+C 5.3	Nd 8+Tb 1	Ti 2	12.0	720
	8	Fe 65.7+Co 10	B 10.3	Nd 9	Ti 5	8.0	720
比較例	9	Fe 81	B 12	Nd 7	—	30.0	660
	10	Fe 80	B 14	Nd 6	—	20.0	680
	11	Fe 80.7	B 10.3	Nd 9	—	25.0	660
	12	Fe 76.7	B 10.3	Nd 11	Ti 2	12.0	710

【0134】表1において、例えば「Q」と表示している欄の「B 7+C 4」は7原子%のB（ボロン）と4原子%のC（炭素）を添加したことを示し、「R」と表示している欄の「Nd 3+Pr 3」は3原子%のNdと3原子%のPrを添加したことを示している。

【0135】溶湯作製に用いた石英るつばは、底部に直径0.8mmのオリフィスを有しているため、上記原料は石英るつば内で溶解された後、合金溶湯となってオリフィスから下方に滴下することになる。原料の溶解は、圧力が1.33kPaのアルゴン雰囲気下において高周波加熱法を用いて行った。本実施例では、溶湯温度を1500℃に設定した。

【0136】合金溶湯の湯面を26.7kPaのArガスで加圧することによって、オリフィスの下方0.7mmの位置にある銅製ロールの外周面に対して溶湯を噴出させた。ロールは、その外周面の温度が室温程度に維持されるように内部が冷却されながら高速で回転する。このため、オリフィスから滴下した合金溶湯はロール周面に接触して熱を奪われつつ、周速度方向に飛ばされることになる。合金溶湯はオリフィスを介して連続的にロー\*

\*ル周面上に滴下されるため、急冷によって凝固した合金は薄帯状に長く伸びたりボン（幅：2～3mm、厚さ：20～50μm）の形態を持つことになる。

【0137】本実施例で採用する回転ロール法（単ロール法）の場合、冷却速度はロール周速度および単位時間当たりの溶湯流下量によって規定される。この溶湯流下量は、オリフィス径（断面積）と溶湯圧力とに依存する。本実施例では、オリフィスを直径0.8mm、溶湯圧力を26.7kPa、流下レートを約0.5～1kg/分とした。

【0138】ロール周速度は表1の通りとした。

【0139】次に、No. 1～No. 12の急冷合金をArガス中で熱処理した。具体的には、表1の最右欄に示す熱処理温度で各急冷合金を6分間保持した後、室温まで冷却した。その後、振動型磁力計を用いて各試料の磁気特性を測定した。下記の表2は、この測定結果を示している。

【0140】

【表2】

		磁気特性		
		B <sub>r</sub> (T)	H <sub>cJ</sub> (kA/m)	(BH) <sub>max</sub> (kJ/m <sup>3</sup> )
実施例	1	0.86	490	94
	2	0.85	605	118
	3	0.85	695	111
	4	0.88	520	102
	5	0.84	740	106
	6	0.84	658	101
	7	0.83	682	98
	8	0.87	730	125
比較例	9	0.80	22	4
	10	0.69	8	—
	11	0.86	479	80
	12	0.74	955	88

【0141】表2からわかるように、実施例の磁気特性は、比較例の磁気特性に比較して極めて優れたものであ

った。また、Tiを添加した場合でも、希土類元素R（Nd）の組成比率yが6≤y<10原子%の範囲を外



れると、組織の均一微細化というTi添加効果が十分に発揮されず、残留磁束密度 $B_r$ の低下が顕著に生じた。

【0142】図7は、No. 2およびNo. 3の試料（実施例）とNo. 11の試料（比較例）の減磁曲線を示している。図7のグラフの縦軸は磁化を示し、横軸は減磁界の強度を示している。図7からわかるように、実施例の減磁曲線の角形性は比較例の角形性に比較して極めて良好である。比較例の場合、結晶粒径が大きいために角形性が劣化したものと考えられる。

【0143】次に、実施例の各試料について、その構成相をCu-K $\alpha$ の特性X線で調査した。その結果、 $R_2Fe_{14}B$ 相に加え、 $Fe_{14}B_8$ 相および $\alpha-Fe$ 相の存在が確認された。一方、No. 9およびNo. 10の試料（比較例）の場合、硬磁性である $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相は確認されず、軟磁性相である $R_2Fe_{14}B_8$ と $\alpha-Fe$ とからなる組織が形成されていることがわかった。また、No. 11の試料（比較例）では、硬磁性相である $R_2Fe_{14}B$ 相と軟磁性相である $\alpha-Fe$ とからなる混合組織が形成されていたが、強磁性の鉄基硼化物を確認することはできなかった。

【0144】図8は、No. 2およびNo. 3の試料（実施例）とNo. 11の試料（比較例）の熱処理後におけるX線回折パターンを示している。図8のグラフの縦軸は回折強度、横軸は回折角度を示している。

\*

＊【0145】図8からわかるように、実施例では、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相、 $\alpha-Fe$ 相、および $Fe_{14}B_8$ 相から構成された金属組織が形成された。これに対して、比較例では、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相および $\alpha-Fe$ 相しか観察されず、合金組織中でBが過剰に存在していると考えられる。

【0146】なお、No. 1～No. 8の各試料について、熱処理後の金属組織を透過型電子顕微鏡により調査した結果、何れの試料も平均結晶粒径10nm～25nm以下のナノ結晶組織を有していた。また、No. 2の試料をアトムプローブにより分析したところ、Tiの一部は各構成相中のFeと置換していたが、Tiの大部分は粒界に存在していた。

【0147】次に、Qの組成比率xおよびMの組成比率zが、それぞれ $15 \leq x \leq 20$ 原子%および $3.0 < z < 12$ 原子%を満足する実施例と、満足しない参考例について説明する。

【0148】表3に示す組成を有する試料（No. 13～No. 19）の各々について、純度99.5%以上のB、C、Fe、Co、Ti、およびNdの材料を用いて総量が30gグラム）となるように秤量し、石英るつば内に投入した。

【0149】

【表3】

		組成(at%)				0-ル速度 m/秒	熱処理温度 ℃
		Fe	Q	R	M		
実施例	13	Fe 68.5	B 15	Nd 8.5	Ti 8	20	680
	14	Fe 70.0+Co 2.5	B 15	Nd 8.5	Ti 4	20	680
	15	Fe 71.5	B 14+C 1	Nd 8.5	Ti 5	12	700
	16	Fe 66.5	B 15	Nd 8.5	Ti 10	25	720
参考例	17	Fe 76.5	B 15	Nd 8.5	—	30	760
	18	Fe 74.5	B 15	Nd 8.5	Ti 2	15	780
	19	Fe 75.5	B 15	Nd 6.5	Ti 3	20	780

【0150】表3において、例えば「M」と表示している欄の「Ti 8」は8原子%のTiを添加したことを示し、「—」の表示はTiを添加していないことを示している。

【0151】試料No. 13～19についても、前述の試料No. 1～12に対する条件と同様の方法で急冷凝固工程を実行した。

【0152】こうして得た急冷合金の組織をCuK $\alpha$ の特性X線によって調べたところ、いずれの試料もアモルファス合金であった。急冷合金がアモルファスであった

理由は、合金中のB濃度が比較的高く、非晶質化しやすかったためである。

【0153】次に、No. 12～No. 19の急冷合金をArガス中で熱処理した。具体的には、表3の最右欄に示す熱処理温度で各急冷合金を6分間保持した後、室温まで冷却した。その後、振動型磁力計を用いて各試料の磁気特性を測定した。下記の表4は、この測定結果を示している。

【0154】

【表4】



	磁 気 特 性		
	B <sub>r</sub> (T)	H <sub>c</sub> J (kA/m)	(BH) <sub>max</sub> (kJ/m <sup>3</sup> )
13	0.83	957	111
14	0.79	908	105
15	0.82	826	104
16	0.70	1073	78
17	0.63	197	28
18	0.71	462	56
19	1.0	30	12

【0155】表4からわかるように、No. 13～16の試料の磁気特性は、No. 17～19の試料（参考例）の磁気特性に比較して優れたものであった。

【0156】図9は、No. 13およびNo. 17の試料の減磁曲線を示している。図9のグラフの縦軸は磁化を示し、横軸は減磁界の強度を示している。図9からわかるように、No. 13の試料の減磁曲線の角形性はNo. 17の試料の角形性に比較して極めて良好である。

【0157】図10および図11は、それぞれ、No. 13およびNo. 17の試料の熱処理前後におけるX線回折パターンを示している。

【0158】図10からわかるように、Tiを添加した例の場合、熱処理前（as-spun）における合金では結晶性を示す回折ピークは観察されないが、660℃で6分間の熱処理を行なった後には、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型結晶構造を持つ化合物相の生成を示す回折ピークが観察されている。このとき、α-Fe相の回折ピークも観察されているが、その強度は大きくない。熱処理温度が780℃の場合は、α-Fe相の回折ピークの強度が相対的に増加しており、α-Fe相の結晶化温度がNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bの結晶化温度よりも高いことが推定される。

【0159】これに対し、Tiを添加していない場合、図11に示されるように、600℃で6分間の熱処理を行なった後、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型結晶構造を持つ化合物相の生成を示す回折ピークは観察されず、α-Fe相の回折ピークが明確に観察された。このことは、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の結晶化よりも先にα-Fe相が析出・成長して\*

\*いることを示している。熱処理温度が780℃の場合、α-Fe相の回折ピークの強度が非常に強くなり、α-Fe相の粗大化が生じている。

【0160】このように、Qの組成比率xが15原子%以上である場合は、Mの組成比率zを3.0より多くすることが好ましい。

【0161】次に、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14-x</sub>B<sub>10-x</sub>Ti<sub>2</sub> (at%)の組成を有する合金について、急冷雰囲気圧やロール表面速度を変えた溶湯の冷却を行なった。

【0162】溶湯作製に用いた石英るつばは、底部に直径0.8mmのオリフィスを有しているため、上記原料は石英るつば内で溶解された後、合金溶湯となってオリフィスから下方に滴下することになる。原料の溶解は、圧力が1.33kPaのアルゴン雰囲気下において高周波加熱法を用いて行った。本実施例では、溶湯温度を1500℃に設定した。

【0163】合金溶湯の湯面を26.7kPaのArガスで加圧することによって、オリフィスの下方0.7mの位置にある銅製ロールの外周面に対して溶湯を流下させた。他の条件は前述した実施例の場合とはほぼ同様である。

【0164】本実施例では、下記表5に示すよう急冷雰囲気圧力、ロール表面速度、および熱処理温度を変化させた。

【0165】

【表5】

試料	急冷雰囲気圧 (kPa)	ロール表面速度 (m/秒)	熱処理温度 (℃)
20	40.0	10.0	620
21	35.0	15.0	640
22	40.0	20.0	650
23	80.0	23.0	660
24	60.0	12.0	640
25	40.0	28.0	690
26	10.0	15.0	680
27	40.0	35.0	700
28	40.0	5.0	600

【0166】上記の液体急冷法によって作製された急冷合金の組織をCu-Kαの特性X線によって調べた。N

o. 20~25の試料では、いずれも、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が全体の60体積%以上は含まれていることをTEM（透過型電子顕微鏡）により確認した。また、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相以外に、 $\alpha\text{-Fe}$ 相および $\text{Fe}_2\text{B}$ の存在も観察された。図12はNo. 21の試料のX線回折パターンを示している。図12中、「as-spun」と記載されているプロファイルが結晶化熱処理前の急冷合金のX線回折パターンである。また、図12には、後述する結晶化熱処理後のX線回折パターンも示されている。【0167】No. 26の試料では $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相、 $\alpha\text{-Fe}$ 相、および $\text{Fe}_2\text{B}$ 相による回折ピークが確認されたが、No. 27の試料ではハローパターンのみ\*

\*が観察され、試料No. 28では $\alpha\text{-Fe}$ 相による強い回折ピークと $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相による僅かの回折ピークが観察された。なお、試料No. 26の場合、非晶質相が多く存在していた。

【0168】次に、No. 20~No. 26の急冷合金をArガス中で熱処理した。具体的には、上記表5の最右欄に示す熱処理温度で各急冷合金を6分間保持した後、室温まで冷却した。その後、振動型磁力計を用いて各試料の磁気特性を測定した。下記の表6は、この測定結果を示している。

【0169】

【表6】

試料	磁気特性		
	$B_r$ (T)	$H_{ci}$ (kA/m)	$(BH)_{max}$ (kJ/m <sup>3</sup> )
20	0.89	705	124
21	0.94	650	130
22	0.95	600	126
23	0.88	683	124
24	0.90	670	125
25	0.87	588	120
26	0.83	780	114
27	0.81	754	103
28	0.64	334	38

【0170】表6からわかるように、No. 20~25の試料では、残留磁束密度 $B_r \geq 0.85\text{ T}$ 、固有保磁力 $H_{ci} \geq 480\text{ kA/m}$ 、最大エネルギー積 $(BH)_{max} \geq 120\text{ kJ/m}^3$ の優れた硬磁気特性が得られた。

【0171】図13は、No. 21の試料とNo. 26の試料の減磁曲線を示している。図13のグラフの縦軸は磁化を示し、横軸は減磁界の強度を示している。図13からわかるように、No. 21の試料の減磁曲線の角形性はNo. 26の試料の角形性に比較して極めて良好である。No. 26の試料の場合、結晶粒径が大きいために角形性が劣化しているものと考えられる。

【0172】次に、熱処理後における実施例の各試料について、 $\text{Cu-K}\alpha$ の特性X線を用いて構成相を調査し、TEMを用いて結晶サイズを測定した。その結果、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の平均結晶粒径は20~100nmの範囲にあり、 $\alpha\text{-Fe}$ 相および鉄基ホウ化物相の平均結晶粒径は10~50nmの範囲にあった。

【0173】一方、No. 26およびNo. 28の試料の場合、熱処理の前後で構成相の種類に差は生じなかったが、試料No. 27の場合、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相に加え、 $\alpha\text{-Fe}$ 相および $\text{Fe}_2\text{B}$ の析出・成長が確認された。

【0174】以上のことから、急冷雰囲気圧は30kPa以上にすることが好ましく、また、急冷雰囲気圧を30kPa以上にする場合はロール表面速度を10m/秒以上30m/秒以下にすることが好ましい。

【0175】

【発明の効果】本発明によれば、Tiを添加した合金溶湯の急冷を行なうことにより、磁石に必要な希土類元素の量を低減しながら保磁力および磁化が充分に高く優れた磁気特性を発揮する永久磁石が得られる。

【0176】また、本発明によれば、Tiを添加することにより、液体急冷法を用いて急冷合金を作製する際に、冷却速度を低下させても、液体冷却工程時の $\alpha\text{-Fe}$ 相の析出が抑制される。したがって、ストリップキャスト法のように比較的冷却速度が遅く、量産化に適した液体急冷法を用いることが可能になるため、製造コストの低減に極めて有効である。

【図面の簡単な説明】

【図1】Tiが添加されていない $\text{Nd-Fe-B}$ ナノコンポジット磁石の最大磁気エネルギー積 $(BH)_{max}$ と硼素濃度との関係を示すグラフである。グラフ中、白いバーは10~14at%のNdを含有する試料のデータを示し、黒いバーは8~10at%のNdを含有する試料のデータを示している。

【図2】Tiが添加された $\text{Nd-Fe-B}$ ナノコンポジット磁石の最大磁気エネルギー積 $(BH)_{max}$ と硼素濃度との関係を示すグラフである。グラフ中、白いバーは10~14at%のNdを含有する試料のデータを示し、黒いバーは8~10at%のNdを含有する試料のデータを示している。

【図3】大気雰囲気ガスによる二次冷却効果を示す図である。横軸は冷却過程開始からの経過時間（Time）を示し、縦軸は冷却されつつある合金の温度（Temp

erature)を示している。

【図4】本発明による磁石における $R_2Fe_{1-x}B$ 型化合物相と $(Fe, Ti)-B$ 相を示す模式図である。

【図5】Tiを添加した場合、および、Tiに代えてNbなどを添加した場合における急凝固合金の結晶化過程における微細組織の変化を模式的に示す図である。

【図6】(a)は、本発明による鉄基希土類合金磁石のための急冷合金を製造する方法に用いる装置の全体構成例を示す断面図であり、(b)は急凝固が行われる部分の拡大図である。

【図7】No. 2およびNo. 3の試料(実施例)とNo. 11の試料(比較例)の減磁曲線を示すグラフである。

【図8】No. 2およびNo. 3の試料とNo. 11の試料の熱処理後におけるX線回折パターンを示すグラフである。

【図9】No. 14およびNo. 19の試料の減磁曲線を示すグラフである。

【図10】No. 14の熱処理前後におけるX線回折パターンを示すグラフである。

【図11】No. 19の試料の熱処理前後におけるX線\*

\*回折パターンを示すグラフである。

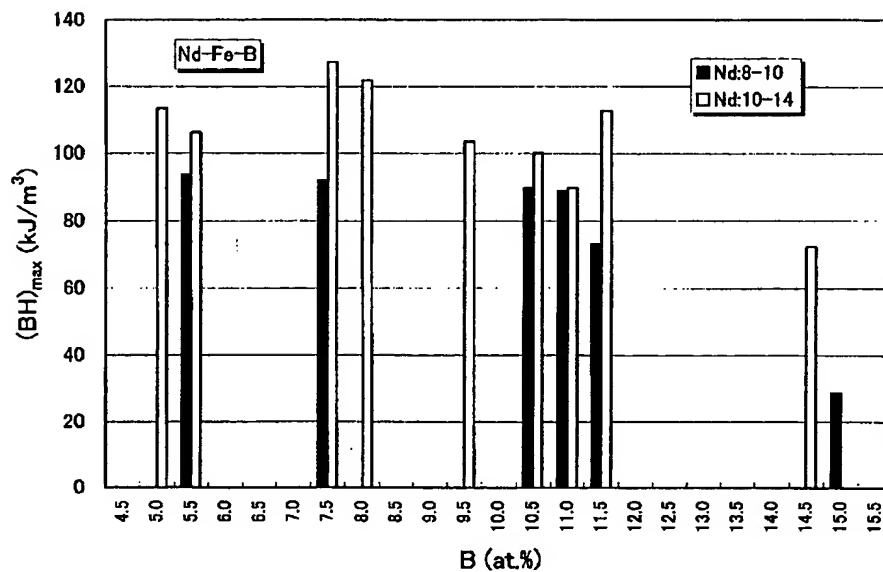
【図12】No. 21の試料の急冷合金(結晶化熱処理前)におけるX線回折パターンと、結晶化熱処理(640℃6分)後におけるX線回折パターンを示すグラフである。縦軸は回折ピークの強度(Intensity)、横軸は回折角度である。

【図13】No. 21の試料とNo. 26の試料の減磁曲線を示すグラフである。

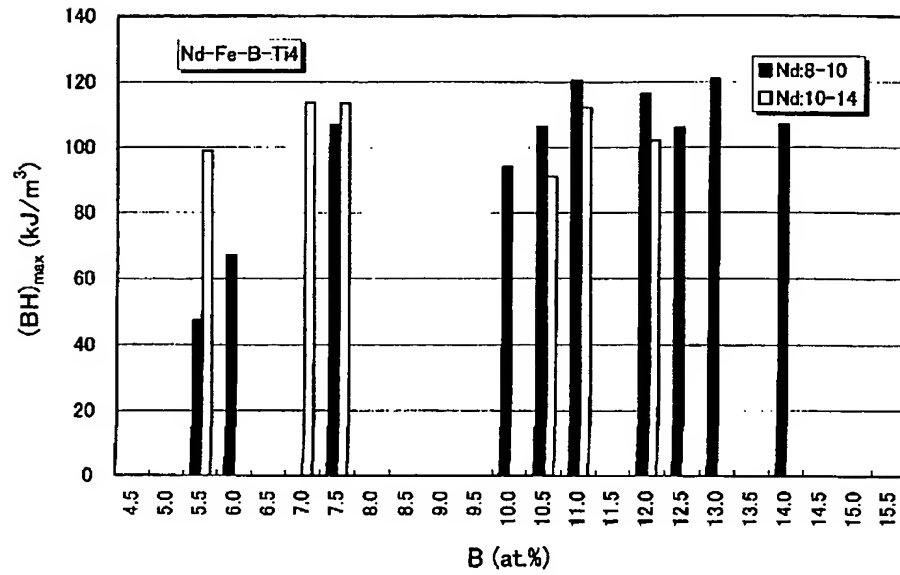
【符号の説明】

- |    |                    |          |
|----|--------------------|----------|
| 10 | 1 b、2 b、8 b、および9 b | 雰囲気ガス供給口 |
|    | 1 a、2 a、8 a、および9 a | ガス排気口    |
|    | 1                  | 溶解室      |
|    | 2                  | 急冷室      |
|    | 3                  | 溶解炉      |
|    | 4                  | 貯湯容器     |
|    | 5                  | 出湯ノズル    |
|    | 6                  | ロート      |
|    | 7                  | 回転冷却ロール  |
|    | 21                 | 溶湯       |
| 20 | 22                 | 合金薄帯     |

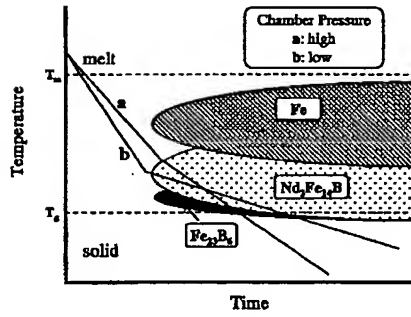
【図1】



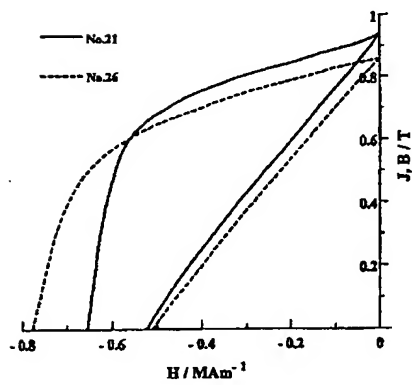
【図2】



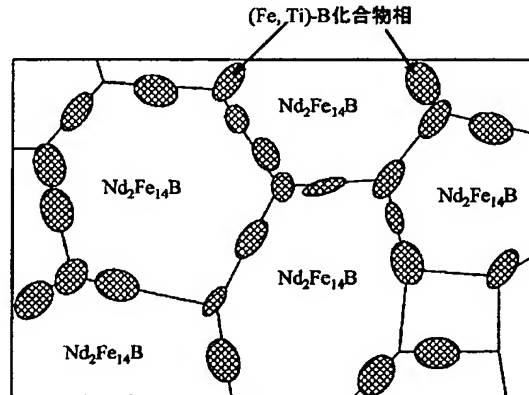
【図3】



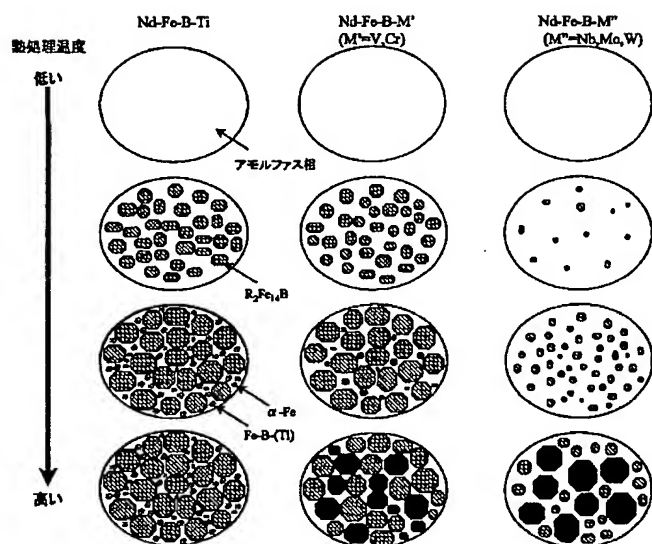
【図13】



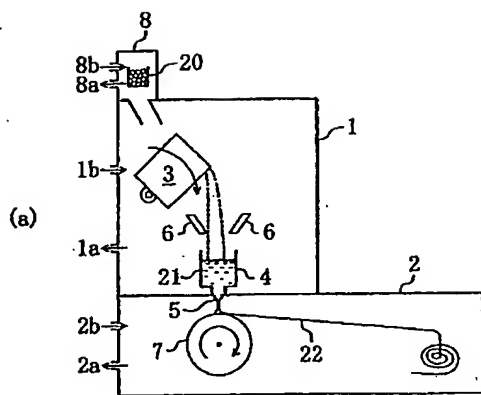
【図4】



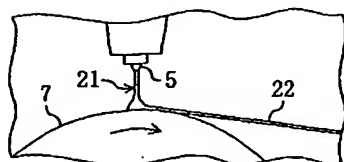
【図5】



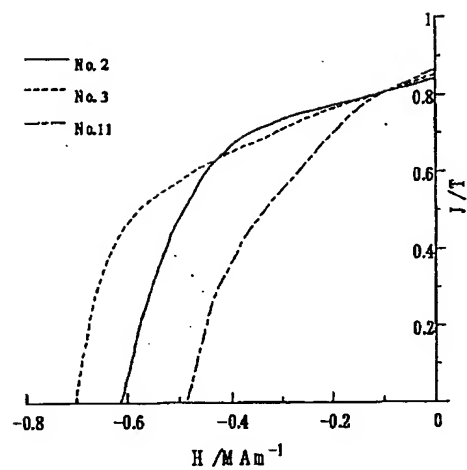
【図6】



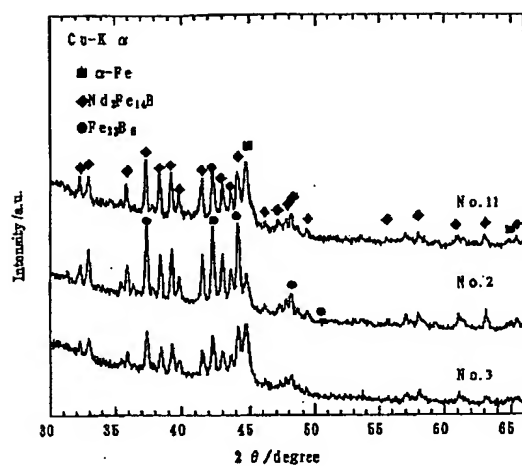
(b)



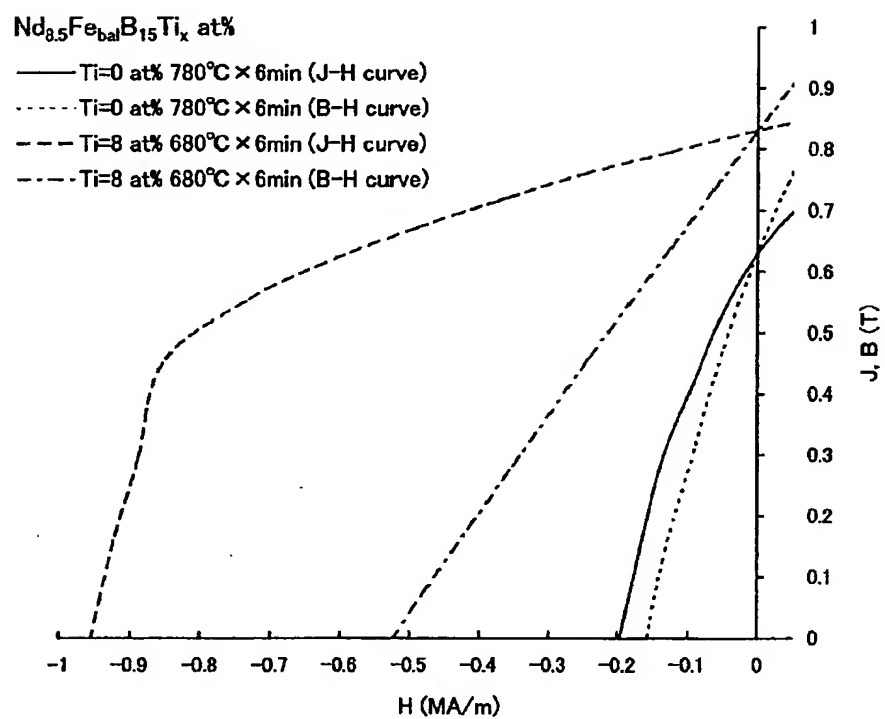
【図7】



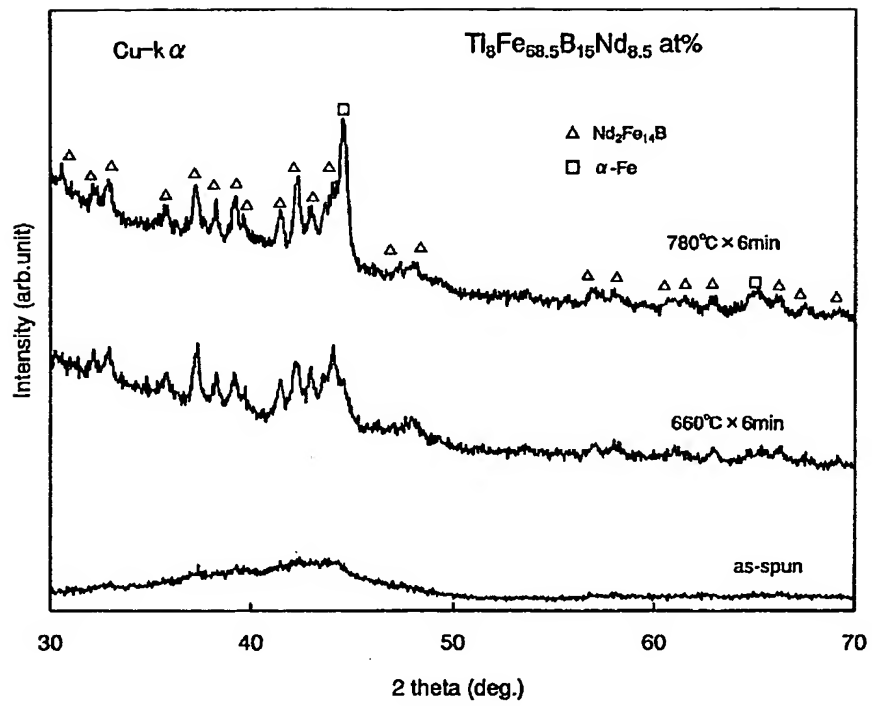
【図8】



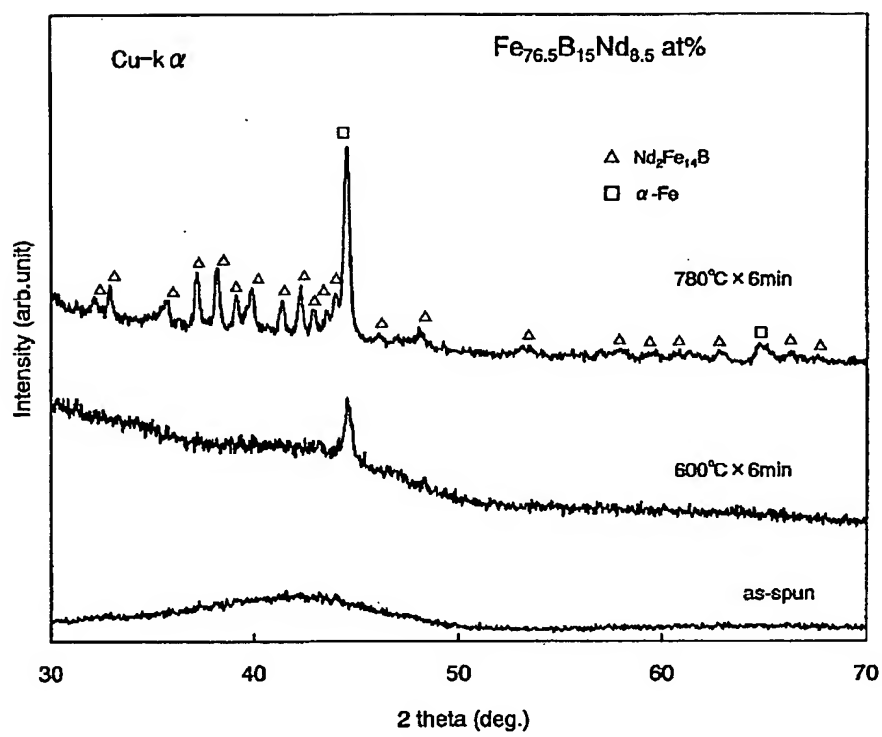
【図9】



【図10】

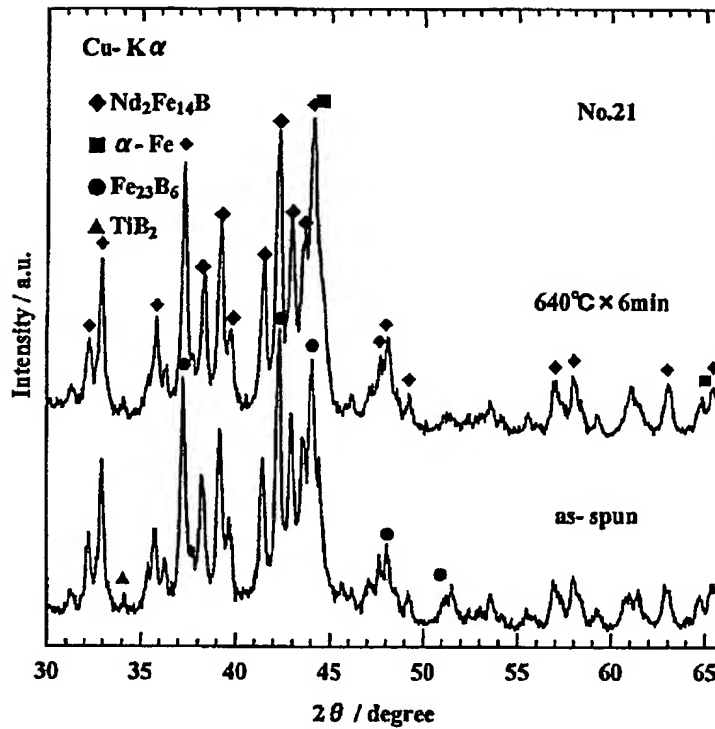


【図11】





【図12】



## 【手続補正書】

【提出日】平成13年6月25日（2001. 6. 25）

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項2】 組成比率 $x$ 、 $y$ および $z$ が、それぞれ、 $10 < x < 17 \text{ at\%}$ 、 $8 \leq y \leq 9.3 \text{ at\%}$ 、 $0.5 \leq z \leq 6 \text{ at\%}$

\*を満足する請求項1に記載の鉄基希土類合金磁石。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】ある好ましい実施形態において、組成比率 $x$ 、 $y$ および $z$ は、それぞれ、 $10 < x < 17 \text{ at\%}$ 、 $8 \leq y \leq 9.3 \text{ at\%}$ 、 $0.5 \leq z \leq 6 \text{ at\%}$ を満足する。

\*

## 【手続補正書】

【提出日】平成13年11月26日（2001. 11. 26）

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式が $(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_{100-100-x-y-z}\text{Q}_x\text{R}_y\text{M}_z$ （ $\text{T}$ は $\text{Co}$ および $\text{Ni}$ からなる群から選択された1種以上の元素、 $\text{Q}$ は $\text{B}$ および $\text{C}$ からなる群から選択された1種以上の元素、 $\text{R}$ は $\text{La}$ および $\text{Ce}$ を実質的に含まない1種以上の希土類金属元素、 $\text{M}$ は $\text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$ 、および $\text{Hf}$ からなる群から選択された金属元素であって、 $\text{T}$

iを必ず含む少なくとも1種の金属元素)で表現され、組成比率x、y、zおよびmが、それぞれ、

$10 < x \leq 17$  原子%、

$6 \leq y \leq 9.3$  原子%、

$0.1 \leq z \leq 6$  原子%、および

$0 \leq m \leq 0.5$

を満足し、

2種類以上の強磁性結晶相を含有し、硬磁性相の平均サイズが10nm以上200nm以下、軟磁性相の平均サイズが1nm以上100nm以下の範囲内にあり、前記硬磁性相は前記軟磁性相よりも大きく、

硬磁性相である $R_2Fe_{1-x}B_x$ 型化合物相が体積比率で全体の60%以上存在し、保磁力が480kA/m以上である鉄基希土類合金磁石。

【請求項2】 組成比率x、y、およびzが、それぞれ、

$10 < x \leq 17$  at%、

$8 \leq y \leq 9.3$  at%、

$0.5 \leq z \leq 6$  at%

を満足する請求項1に記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項3】  $R_2Fe_{1-x}B_x$ 型化合物相、硼化物相、および $\alpha-Fe$ 相が同一の金属組織内に混在している請求項1に記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項4】 前記 $\alpha-Fe$ 相および硼化物相の平均結晶粒径は1nm以上50nm以下である請求項3に記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項5】 前記硼化物相は、強磁性の鉄基硼化物を含んでいる請求項4に記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項6】 前記鉄基硼化物は、 $Fe_2B$ および/または $Fe_{1-x}B_x$ を含んでいることを特徴とする請求項5に記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項7】 組成比率xおよびzが、 $z/x \geq 0.1$ を満足する請求項1に記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項8】 前記軟磁性相は前記硬磁性相の粒界に位置している請求項1に記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項9】 前記Rの組成比率yが9.0原子%以下である請求項1に記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項10】 厚さが10 $\mu$ m以上300 $\mu$ m以下の薄帯形状を有している請求項1から6のいずれかに記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項11】 粉末化されている請求項1から6のいずれかに記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項12】 粉末粒子の平均粒径が30 $\mu$ m以上250 $\mu$ m以下である請求項11に記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項13】 保磁力 $H_c$ が480kA/m、残留磁束密度 $B_r$ が0.7Tの硬磁気特性を有する請求項1から6のいずれかに記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項14】 残留磁束密度 $B_r$ が0.85T、最大エネルギー積(BH) $\dots$ が120kJ/m<sup>3</sup>、固有保磁力

$H_c$ が480kA/mの硬磁気特性を有している請求項1から6のいずれかに記載の鉄基希土類合金磁石。

【請求項15】 請求項11に記載された鉄基希土類合金磁石の粉末を含む磁石粉末を樹脂で成形したボンド磁石。

【請求項16】 組成式が $(Fe_{1-x}T_x)_{100-y-z}Q_yR_zM_z$  (TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、RはLaおよびCeを実質的に含まない1種以上の希土類金属元素、MはTi、Zr、およびHfからなる群から選択された金属元素であって、Tiを必ず含む少なくとも1種の金属元素)で表現され、組成比率x、y、zおよびmが、それぞれ、

$10 < x \leq 17$  原子%、

$6 \leq y \leq 9.3$  原子%、

$0.1 \leq z \leq 6$  原子%、および

$0 \leq m \leq 0.5$

を満足する合金の溶湯を作製する工程と、

前記合金の溶湯を急冷することによって、体積比率で60%以上の $R_2Fe_{1-x}B_x$ 型結晶相を含む急冷合金を作製する冷却工程と、

前記急冷合金を加熱する熱処理工程と、を包含し、

2種類以上の強磁性結晶相を含有し、硬磁性相の平均サイズが10nm以上200nm以下、軟磁性相の平均サイズが1nm以上100nm以下の範囲内にあり、前記硬磁性相が前記軟磁性相よりも大きい鉄基希土類合金磁石を製造する、鉄基希土類合金磁石の製造方法。

【請求項17】 前記冷却工程は、圧力30kPa以上の雰囲気ガス中で前記合金の溶湯を急冷し、平均粒径50nm以下の $R_2Fe_{1-x}B_x$ 型化合物相を含む急冷合金を作製することを含む、請求項16に記載の鉄基希土類合金磁石の製造方法。

【請求項18】 前記冷却工程は、前記合金溶湯を回転する冷却ロールの表面に接触させ、過冷却液体状態にある合金を形成する工程と、前記過冷却状態にある合金が冷却ロールから離れた後、前記雰囲気ガスによって前記過冷却状態にある合金から熱を奪い、前記 $R_2Fe_{1-x}B_x$ 型化合物相の成長を行なう工程と、を包含する請求項17に記載の鉄基希土類合金磁石の製造方法。

【請求項19】 前記熱処理工程により、少なくともR、 $Fe_{1-x}B_x$ 型化合物相、 $\alpha-Fe$ 相、および硼化物相を含む3種類以上の結晶相を含有する組織が形成され、前記 $R_2Fe_{1-x}B_x$ 型化合物相の平均結晶粒径が20nm以上150nm以下、前記 $\alpha-Fe$ 相および硼化物相の平均結晶粒径が1nm以上50nm以下となる請求項16に記載の鉄基希土類合金磁石の製造方法。

【請求項20】 前記硼化物相は、強磁性の鉄基硼化物を含んでいる請求項19に記載の鉄基希土類合金磁石の製造方法。

【請求項21】 前記鉄基硼化物は、Fe、Bおよび／またはFe、Bを含んでいる請求項20に記載の鉄基希土類合金磁石の製造方法。

【請求項22】 請求項16から21のいずれかに記載の鉄基希土類合金磁石の製造方法によって作製された鉄基希土類合金磁石の粉末を用意する工程と、前記鉄基希

\*土類合金磁石の粉末を用いてボンド磁石を作製する工程とを包含するボンド磁石の製造方法。

【請求項23】 粉末表面に表面処理が施された請求項11または12に記載される鉄基希土類合金磁石。

【請求項24】 表面処理が施された請求項15に記載のボンド磁石。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコード (参考)
B 2 2 F 9/08		C 2 2 C 38/00	3 0 3 D
H 0 1 F 1/06		H 0 1 F 1/04	A
// C 2 2 C 38/00	3 0 3	1/06	A
<hr/>			
(31)優先権主張番号	特願2000-291485(P2000-291485)	(72)発明者	汐谷 裕介
(32)優先日	平成12年9月26日(2000. 9. 26)		大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号
(33)優先権主張国	日本(JP)		住友特殊金属株式会社山崎製作所内
(72)発明者	広沢 哲	Fターム(参考)	4E004 DB02 TA02 TA03 TB02 TB04
	大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号		4K017 AA04 BA06 CA03 EC02 ED01
	住友特殊金属株式会社山崎製作所内		4K018 AA27 BC09 BD01 FA14 GA04
(72)発明者	重本 恭孝		KA46
	大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号		5E040 AA03 BD00 HB07 HB17 NN00
	住友特殊金属株式会社山崎製作所内		

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] an empirical formula --  $100(\text{Fe}_{1-m}\text{Tm})_x\text{-y-zQxRyMz}$  (one or more sorts of elements chosen from the group which T becomes from Co and nickel --) One or more sorts of elements chosen from the group which Q becomes from B and C, one or more sorts of rare earth metal elements with which R does not contain La and Ce substantially, M is the metallic element chosen from the group which consists of Ti, Zr, and Hf. It is expressed by at least one sort of metallic elements which surely contain Ti. The presentation ratio x, y, z, and m, respectively  $10 < x \leq 20$  atom %,  $y < 6 \leq 10$  atom %, The iron machine rare earth alloy magnet with which  $0.1 \leq z \leq 12$  atom % and  $0 \leq m \leq 0.5$  are satisfied, two or more kinds of ferromagnetic crystal phases are contained, and the average size of 10nm or more 200nm or less and a soft magnetism phase has the average size of a hard magnetism phase within the limits of 1nm or more 100nm or less.

[Claim 2] The iron machine rare earth alloy magnet according to claim 1 with which the presentation ratio x, and y, z and m are satisfied of  $0.5 \leq z \leq 6$  at %  $8 \leq y \leq 9.3$  at %  $10 < x < 17$  at %, respectively.

[Claim 3] The iron machine rare earth alloy magnet according to claim 1 with which the  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mold compound phase, the boride phase, and the alpha-Fe phase are intermingled in the same metal texture.

[Claim 4] The diameter of average crystal grain of said alpha-Fe phase and a boride phase is a 1nm or more iron machine rare earth alloy magnet according to claim 3 which is 50nm or less.

[Claim 5] Said boride phase is an iron machine rare earth alloy magnet containing ferromagnetic iron machine boride according to claim 4.

[Claim 6] Said iron machine boride is an iron machine rare earth alloy magnet according to claim 5 characterized by including  $\text{Fe}_3\text{B}$  and/or  $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ .

[Claim 7] The iron machine rare earth alloy magnet according to claim 1 with which the presentation ratio x and z are satisfied of  $z/x \geq 0.1$ .

[Claim 8] The iron machine rare earth alloy magnet according to claim 1 whose presentation ratio  $y$  of said  $R$  is below 9.5 atom %.

[Claim 9] The iron machine rare earth alloy magnet according to claim 1 whose presentation ratio  $y$  of said  $R$  is below 9.0 atom %.

[Claim 10] An iron machine rare earth alloy magnet given in either of claims 1-6 in which thickness has 10-micrometer or more thin band configuration of 300 micrometers or less.

[Claim 11] An iron machine rare earth alloy magnet given in either of claims 1-6 by which disintegration is carried out.

[Claim 12] The iron machine rare earth alloy magnet according to claim 11 whose mean particle diameter of a powder particle is 30 micrometers or more 250 micrometers or less.

[Claim 13] Coercive force  $H_cJ \geq 480$  kA/m, an iron machine rare earth alloy magnet given in either of claims 1-6 which have the hard magnetic property of residual magnetic flux density  $B_r \geq 0.7$ T.

[Claim 14] An iron machine rare earth alloy magnet given in either of claims 1-6 which have the hard magnetic property of residual magnetic flux density  $B_r \geq 0.85$ T, maximum energy product  $(BH)_{\max} \geq 120$  kJ/m<sup>3</sup>, and proper coercive force  $H_cJ \geq 480$  kA/m.

[Claim 15] The bond magnet which fabricated the magnet powder containing the powder of the iron machine rare earth alloy magnet indicated by claim 11 by resin.

[Claim 16] an empirical formula --  $100(\text{Fe}_{1-m}\text{Tm})_{-x-y-z}\text{QxRyMz}$  (one or more sorts of elements chosen from the group which  $T$  becomes from Co and nickel --) One or more sorts of elements chosen from the group which  $Q$  becomes from B and C, one or more sorts of rare earth metal elements with which  $R$  does not contain La and Ce substantially,  $M$  is the metallic element chosen from the group which consists of Ti, Zr, and Hf. The quenching alloy for iron machine rare earth alloy magnets with which it is expressed by at least one sort of metallic elements which surely contain Ti, and the presentation ratio  $x$ , and  $y$ ,  $z$  and  $m$  are satisfied of  $10 < x \leq 20$  atom %,  $y < 6 \leq 10$  atom %,  $0.1 \leq z \leq 12$  atom %, and  $0 \leq m \leq 0.5$ , respectively.

[Claim 17] The quenching alloy for iron machine rare earth alloy magnets according to claim 16 with which it had the organization which contains an  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mold compound phase and an amorphous phase, excluding  $\alpha$ -Fe substantially, and said  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mold compound phase forms 60% or more of the whole at the rate of a volume ratio.

[Claim 18] The quenching alloy for iron machine rare earth alloy magnets according to claim 17 with which  $8 \leq y \leq 9.3$ at% and  $0.5 \leq z \leq 6$ at% is satisfied  $10 < x < 17$ at%, and an  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mold compound phase with a mean

particle diameter of 50nm or less is contained more than 60 volume %.

[Claim 19] The quenching alloy for iron machine rare earth alloy magnets which has the organization which starts the growth of a compound crystal phase which is produced by cooling the alloy molten metal containing Fe, Q (one or more sorts of elements chosen from the group which Q becomes from B and C), R (R being rare earth elements), and Ti, and has the R2Fe14B mold crystal structure before growth initiation of an alpha-Fe crystal phase by heat treatment including an amorphous phase.

[Claim 20] The process which produces the alloy molten metal containing Fe, Q (one or more sorts of elements chosen from the group which Q becomes from B and C), R (R is rare earth elements), and Ti, The process which produces the coagulation alloy which cools said alloy molten metal and contains an amorphous phase, and by heating said coagulation alloy The manufacture approach of the iron machine rare earth alloy magnet which includes the process which makes the growth with the R2Fe14B mold crystal structure of a compound crystal phase start, and makes growth of an alpha-Fe crystal phase start after that.

[Claim 21] The manufacture approach of the iron machine rare earth alloy magnet according to claim 20 which cools said alloy molten metal using the strip cast method.

[Claim 22] an empirical formula --  $100(\text{Fe}_{1-m}\text{Tm})_{-x-y-z}\text{QxRyMz}$  (one or more sorts of elements chosen from the group which T becomes from Co and nickel --) One or more sorts of elements chosen from the group which Q becomes from B and C, one or more sorts of rare earth metal elements with which R does not contain La and Ce substantially, M is the metallic element chosen from the group which consists of Ti, Zr, and Hf. It is expressed by at least one sort of metallic elements which surely contain Ti. The presentation ratio x, y, z, and m  $10 < x \leq 20$  atom %,  $y < 6$   $\leq 10$  atom %,  $0.1 \leq z \leq 12$  atom % and the process at which the molten metal of an alloy which satisfies  $0 \leq m \leq 0.5$  is produced, and by quenching the molten metal of said alloy, respectively The cooling process which produces the quenching alloy containing an R2Fe14B mold crystal phase, and said quenching alloy are heated. The manufacture approach of the iron machine rare earth alloy magnet which includes the process which forms the organization whose average size of a hard magnetism phase contain two or more kinds of ferromagnetic crystal phases by it, and the average size of 10nm or more 200nm or less and a soft magnetism phase has within the limits of 1nm or more 100nm or less.

[Claim 23] The manufacture approach of the iron machine rare earth alloy magnet according to claim 22 which produces the quenching alloy which contains 60% or more of R2Fe14B mold compound phase at the rate of a

volume ratio in said cooling process.

[Claim 24] Said cooling process is the manufacture approach of the iron machine rare earth alloy magnet according to claim 22 which quenches the molten metal of said alloy in the controlled atmosphere of 30 or more kPas of pressures, and includes producing the quenching alloy containing an R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B mold compound phase with a mean particle diameter of 50nm or less.

[Claim 25] Said cooling process is the manufacture approach of the iron machine rare-earth-alloy magnet according to claim 24 which includes the process which takes heat from the alloy in said supercooling condition, and grows said R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B mold compound phase with said controlled atmosphere after the process which forms the alloy which is contacted on the front face of the cooling roller turning around said alloy molten metal, and is in a supercooled liquid condition, and the alloy in said supercooling condition separate from a cooling roller.

[Claim 26] Heat-of-crystallization processing is performed to said quenching alloy. At least An R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B mold compound phase, The organization containing three or more kinds of crystal phases containing an alpha-Fe phase and a boride phase is formed. The manufacture approach of the iron machine rare earth alloy magnet according to claim 22 which includes the process which sets the diameter of average crystal grain of 150nm or less and said alpha-Fe phase of 20nm or more, and a boride phase to 1nm or more 50nm or less for the diameter of average crystal grain of said R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B mold compound phase.

[Claim 27] Said boride phase is the manufacture approach of the iron machine rare earth alloy magnet containing ferromagnetic iron machine boride according to claim 26.

[Claim 28] Said iron machine boride is the manufacture approach of the iron machine rare earth alloy magnet containing Fe<sub>3</sub>B and/or Fe<sub>23</sub> B<sub>6</sub> according to claim 27.

[Claim 29] The manufacture approach of the iron machine rare earth alloy magnet according to claim 22 which cools the molten metal of said alloy using the strip cast method.

[Claim 30] The manufacture approach of the bond magnet which includes the process which prepares the powder of the iron machine rare earth alloy magnet produced by the manufacture approach of the iron machine rare earth alloy magnet a publication by either of claims 22-29, and the process which produces a bond magnet using the powder of said iron machine rare earth alloy magnet.

[Claim 31] The iron machine rare earth alloy magnet indicated by claims 11 or 12 by which surface treatment was performed to the powder front

face.

[Claim 32] The bond magnet according to claim 15 with which surface preparation was performed.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

#### DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of an iron machine rare earth alloy magnet of having two or more ferromagnetic phases especially, about the manufacture approach of the permanent magnet used suitable for various motors or an actuator.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, in the device for household electric appliances, OA equipment, electronic autoparts, etc., much more high-performance-izing and small lightweight-ization are demanded. Therefore, about the permanent magnet used for these devices, it is required that making the engine-performance tare quantitative ratio as the whole magnetic circuit into max should be called for, for example, a residual magnetic flux density  $B_r$  should use the permanent magnet more than 0.5T (tesla). However, depending on the conventional comparatively cheap hard ferrite magnet, a residual magnetic flux density  $B_r$  cannot be carried out more than 0.5T.

[0003] As a permanent magnet which has current and the high residual magnetic flux density  $B_r$  beyond 0.5T, the Sm-Co system magnet produced by powder-metallurgy processing is known. Except a Sm-Co system magnet, the Nd-Fe-B system magnet produced by powder-metallurgy processing and the Nd-Fe-B system quenching magnet produced by the melt quenching method can demonstrate the high residual magnetic flux density  $B_r$ . The



former Nd-Fe-B system magnet is indicated by JP, 59-46008, A, and the latter Nd-Fe-B system quenching magnet is indicated by JP, 60-9852, A.  
[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] however, any of Sm and Co from which a Sm-Co system magnet serves as a raw material -- although -- since it is expensive, it has the fault that a magnet price is high.

[0005] In the case of a Nd-Fe-B system magnet, since it is included, using cheap Fe as a principal component (60 % of the weight - about 70% of the weight of the whole), compared with a Sm-Co system magnet, it is cheap, but there is a problem that the costs which the production process takes are high. One of the reasons nil why production process costs are high is that a large-scale facility and a great process are needed for the separation purification and the reduction reaction of Nd for which a content occupies ten whole atoms % - 15 atom % extent. Moreover, when based on powder-metallurgy processing, the number of production processes surely increases.

[0006] On the other hand, since the Nd-Fe-B system quenching magnet manufactured by the melt quenching method is obtained at the comparatively easy process of a dissolution process -> liquid cooling process -> heat treatment process, it has the advantage that process costs are cheap compared with the Nd-Fe-B system magnet by powder-metallurgy processing. However, since it is necessary to mix with resin the magnet powder produced from the quenching alloy, and to form a bond magnet in order to obtain a bulk-like permanent magnet when based on a melt quenching method, the filling factor (rate of a volume ratio) of the magnet powder occupied to the fabricated bond magnet is at most about 80%. Moreover, the quenching alloy produced with the melt quenching method is isotropy magnetically.

[0007] From the above reason, it has the problem that the Nd-Fe-B system quenching magnet manufactured using the melt quenching method has low Br compared with the Nd-Fe-B system sintered magnet of the anisotropy manufactured with powder-metallurgy processing.

[0008] As the technique of improving the property of a Nd-Fe-B system quenching magnet, it is effective to add complexly at least a kind of element chosen from the group which consists of Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, and W, and a kind of element chosen from the group which consists of Ti, V, and Cr at least as indicated by JP, 1-7502, A. Although coercive force HcJ and corrosion resistance improve by addition of such an element, the effective method of improving a residual magnetic flux density Br is not learned besides improving the consistency of a bond magnet.

[0009] In the case of the Nd-Fe-B system magnet, the concentration of

rare earth elements has a presentation low in comparison, i. e., the near presentation of Nd<sub>3</sub>.8Fe 77.2B19 (atomic %), and the magnet ingredient which makes a Fe<sub>3</sub>B mold compound the main phase is proposed (J. de Phys, such as R. Coehoorn, C 8 and 1998, 669-670 pages). By performing heat-of-crystallization processing to the amorphous alloy produced with the melt quenching method, this permanent magnet ingredient has the metastable structure formed from the fine crystal aggregate with which the Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B phase which is Fe<sub>3</sub>B phase and hard magnetism which are soft magnetism is intermingled, and is called the "nano composite magnet." Although having the high residual magnetic flux density Br beyond 1T is reported about such a nano composite magnet, the coercive force HcJ is comparatively as low as 160 kA/m - 240 kA/m. Therefore, use of this permanent magnet ingredient is restricted to the application from which the magnetic operating point becomes one or more.

[0010] Moreover, various metallic elements are added into the raw material alloy of a nano composite magnet. although the attempt which raises magnetic properties is made (JP, 3-261104, A ---) A U.S. Pat. No. 4,836,868 number, JP, 7-122412, A, The international public presentation official report WO 003/03403 of international application, wcChan, and et. al. "THE EFFECTS OF REFRACTORY METALS ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF alpha-Fe/R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B-TYPE NANOCOMPOSITES", IEEE, Trans. Magn. No. 5, INTERMAG. 99, Kyongju, Korea pp. 3265-3267, 1999, Sufficient "characteristic value per cost" is not necessarily acquired.

[0011] This invention is made in view of the above-mentioned situation, and the place made into the purpose is to offer the manufacture approach of a permanent magnet that an iron machine alloy magnet with the outstanding magnetic properties with which are satisfied of residual magnetic flux density Br >= 0.85T can be manufactured cheaply, maintaining high coercive force (for example, HcJ >= 480 kA/m).

[0012]

[Means for Solving the Problem] the iron machine rare earth alloy magnet by this invention -- an empirical formula -- 100(Fe<sub>1-m</sub>Tm)-x-y-zQxRyMz (one or more sorts of elements chosen from the group which T becomes from Co and nickel ---) One or more sorts of elements chosen from the group which Q becomes from B and C, one or more sorts of rare earth metal elements with which R does not contain La and Ce substantially, M is the metallic element chosen from the group which consists of Ti, Zr, and Hf. It is expressed by at least one sort of metallic elements which surely contain Ti. The presentation ratio x, y, z, and m, respectively 10 < x <= 20 atom %, y < 6 <= 10 atom %, 0.1 <= z <= 12 atom % and 0 <= m <= 0.5 are satisfied, two or more kinds of ferromagnetic crystal phases are

contained, and the average size of 10nm or more 200nm or less and a soft magnetism phase has the average size of a hard magnetism phase within the limits of 1nm or more 100nm or less.

[0013] In a certain desirable operation gestalt, the presentation ratio x, and y, z and m satisfy  $0.5 \leq z \leq 6\text{at}\%$   $8 \leq y \leq 9.3\text{at}\%$   $10 < x < 17\text{at}\%$ , respectively.

[0014] In a certain desirable operation gestalt, the  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mold compound phase, the boride phase, and the  $\alpha\text{-Fe}$  phase are intermingled in the same metal texture.

[0015] In a certain desirable operation gestalt, the diameter of average crystal grain of said  $\alpha\text{-Fe}$  phase and a boride phase is 1nm or more 50nm or less.

[0016] In a certain desirable operation gestalt, said boride phase contains ferromagnetic iron machine boride.

[0017] In a certain desirable operation gestalt, said iron machine boride contains  $\text{Fe}_3\text{B}$  and/or  $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ .

[0018] In a certain desirable operation gestalt, the presentation ratio x and z satisfy  $z/x \geq 0.1$ .

[0019] In a certain desirable operation gestalt, the presentation ratio y of said R is below 9.5 atom %.

[0020] In a certain desirable operation gestalt, the presentation ratio y of said R is below 9.0 atom %.

[0021] In a certain desirable operation gestalt, thickness has 10-micrometer or more thin band configuration of 300 micrometers or less.

[0022] Disintegration of said iron machine rare earth alloy magnet may be carried out. In this case, as for the mean particle diameter of a powder particle, it is desirable that it is [ 30 micrometer or more ] 250 micrometers or less.

[0023] In a certain desirable operation gestalt, coercive force  $H_cJ \geq 480$  kA/m and the magnet which has the hard magnetic property of residual magnetic flux density  $B_r \geq 0.7\text{T}$  are obtained.

[0024] Furthermore, with a desirable operation gestalt, the magnet which has the hard magnetic property of residual magnetic flux density  $B_r \geq 0.85\text{T}$ , maximum energy product  $(BH)_{\text{max}} \geq 120$  kJ/m<sup>3</sup>, and proper coercive force  $H_cJ \geq 480$  kA/m is obtained.

[0025] The bond magnet by this invention fabricates the magnet powder containing the powder of the above-mentioned iron machine rare earth alloy magnet by resin.

[0026] The quenching alloy for iron machine rare earth alloy magnets by this invention an empirical formula --  $100(\text{Fe}_{1-m}\text{T}_m)_{-x-y-z}\text{Q}_x\text{R}_y\text{M}_z$  (one or more sorts of elements chosen from the group which T becomes from Co and

nickel --) One or more sorts of elements chosen from the group which Q becomes from B and C, one or more sorts of rare earth metal elements with which R does not contain La and Ce substantially, M is the metallic element chosen from the group which consists of Ti, Zr, and Hf. It is expressed by at least one sort of metallic elements which surely contain Ti, and the presentation ratio x, and y, z and m satisfy  $10 < x \leq 20$  atom %,  $y < 6 \leq 10$  atom %,  $0.1 \leq z \leq 12$  atom %, and  $0 \leq m \leq 0.5$ , respectively.

[0027] In a certain desirable operation gestalt, excluding alpha-Fe substantially, it had the organization containing an R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B mold compound phase and an amorphous phase, and said R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B mold compound phase forms 60% or more of the whole at the rate of a volume ratio.

[0028] With a certain desirable operation gestalt,  $10 < x < 17$ at%,  $8 \leq y \leq 9.3$ at% and  $0.5 \leq z \leq 6$ at% is satisfied, and an R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B mold compound phase with a mean particle diameter of 50nm or less is contained more than 60 volume %.

[0029] The quenching alloy for iron machine rare-earth-alloy magnets by this invention is produced by cooling the alloy molten metal containing Fe, Q (one or more sorts of elements chosen from the group which Q becomes from B and C), R (R being rare earth elements), and Ti, and has the organization which starts the growth of a compound crystal phase which has the R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B mold crystal structure before growth initiation of an alpha-Fe crystal phase by heat treatment including the amorphous phase.

[0030] The manufacture approach of the iron machine rare earth alloy magnet by this invention The process which produces the alloy molten metal containing Fe, Q (one or more sorts of elements chosen from the group which Q becomes from B and C), R (R is rare earth elements), and Ti, The process which makes the growth with the R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B mold crystal structure of a compound crystal phase start, and makes growth of an alpha-Fe crystal phase start after that is included by cooling said alloy molten metal and heating the process which produces the coagulation alloy containing an amorphous phase, and said coagulation alloy.

[0031] With a certain desirable operation gestalt, said alloy molten metal is cooled using the strip cast method.

[0032] The manufacture approach of the iron machine rare earth alloy magnet by this invention an empirical formula --  $100(\text{Fe}_{1-m}\text{Tm})_{-x-y-z}\text{Q}_x\text{R}_y\text{M}_z$  (one or more sorts of elements chosen from the group which T becomes from Co and nickel --) One or more sorts of elements chosen from the group which Q becomes from B and C, one or more sorts of rare earth metal elements with which R does not contain La and Ce substantially, M

is the metallic element chosen from the group which consists of Ti, Zr, and Hf. It is expressed by at least one sort of metallic elements which surely contain Ti. The presentation ratio  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , and  $m$   $10 < x \leq 20$  atom %,  $y < 6 \leq 10$  atom %,  $0.1 \leq z \leq 12$  atom % and the process at which the molten metal of an alloy which satisfies  $0 \leq m \leq 0.5$  is produced, and by quenching the molten metal of said alloy, respectively The cooling process which produces the quenching alloy with which an R2Fe14B mold crystal phase and an amorphous phase are intermingled, Said quenching alloy is crystallized, two or more kinds of ferromagnetic crystal phases are contained by it, and the average size of a hard magnetism phase includes the process in which the average size of 10nm or more 200nm or less and a soft magnetism phase forms the organization which is within the limits of 1nm or more 100nm or less.

[0033] With a certain desirable operation gestalt, the quenching alloy which contains 60% or more of R2Fe14B mold compound phase at the rate of a volume ratio is produced in said cooling process.

[0034] In a certain desirable operation gestalt, said cooling process quenches the molten metal of said alloy in the controlled atmosphere of 30 or more kPas of pressures, and includes producing the quenching alloy containing an R2Fe14B mold compound phase with a mean particle diameter of 50nm or less.

[0035] The front face of the cooling roller with which said cooling process rotates said alloy molten metal in a certain desirable operation gestalt is made to contact, after the process which forms the alloy in a supercooled liquid condition, and the alloy in said supercooling condition separate from a cooling roller, heat is taken from the alloy in said supercooling condition with said controlled atmosphere, and the process which grows said R2Fe14B mold compound phase is included.

[0036] With a certain desirable operation gestalt, heat-of-crystallization processing is performed to said quenching alloy, the organization containing three or more kinds of crystal phases which contain an R2Fe14B mold compound phase, an  $\alpha$ -Fe phase, and a boride phase at least is formed, and the process which sets the diameter of average crystal grain of 150nm or less and said  $\alpha$ -Fe phase of 20nm or more, and a boride phase to 1nm or more 50nm or less for the diameter of average crystal grain of said R2Fe14B mold compound phase is included.

[0037] In a certain desirable operation gestalt, said boride phase contains ferromagnetic iron machine boride.

[0038] In a certain desirable operation gestalt, said iron machine boride contains Fe3B and/or Fe23 B6.

[0039] With a certain desirable operation gestalt, the molten metal of

said alloy is cooled using the strip cast method.

[0040] The manufacture approach of the bond magnet by this invention includes the process which prepares the powder of the iron machine rare earth alloy magnet produced by the manufacture approach of the iron machine rare earth alloy magnet one of the above, and the process which produces a bond magnet using the powder of said iron machine rare earth alloy magnet.

[0041] With a certain desirable operation gestalt, surface treatment is performed on the surface of powder.

[0042] With a certain desirable operation gestalt, surface treatment is performed to the bond magnet.

[0043]

[Embodiment of the Invention] The iron machine rare earth alloy magnet of this invention cools the molten metal of the rare earth-iron-boron system alloy containing Ti, and is formed from the quenching alloy solidified by it. Although this rapid solidification alloy contains a crystal phase, it is heated if needed and crystallization is advanced further.

[0044] By adding Ti to the iron machine rare earth alloy which has the presentation of the specific range, this invention person controls a deposit and growth of the alpha-Fe phase which is easy to produce in the cooling process of an alloy molten metal, and came to hit preferential and that homogeneity can be advanced on an idea of a header and this invention for the crystal growth of the  $R_2Fe_{14}B$  mold compound phase which bears hard magnetic property.

[0045] When Ti is not added, an alpha-Fe phase deposits in advance of a deposit and growth of  $Nd_2Fe_{14}B$  phase, and it is easy to grow up. Therefore, in the phase which the heat-of-crystallization processing to a quenching alloy completed, the alpha-Fe phase of soft magnetism will make it big and rough.

[0046] On the other hand, when Ti is added, in order that the kinetics (kinetics) of a deposit and growth of an alpha-Fe phase may become late and a deposit and growth may take time amount to it, before a deposit and growth of an alpha-Fe phase are completed, it is thought that a deposit and growth of  $Nd_2Fe_{14}B$  phase begin. For this reason, before an alpha-Fe phase makes it big and rough,  $Nd_2Fe_{14}B$  phase grows up to be the condition of having distributed to homogeneity greatly. It seems that moreover, the compatibility of Ti over B is strong and it is easy to be condensed in iron machine boride. When Ti and B join together strongly within iron machine boride, it is thought that Ti addition stabilizes iron machine boride.

[0047] according to this invention, soft magnetism phases, such as iron machine boride and an  $\alpha$ -Fe phase, are made detailed by work of Ti -- both,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  phase distributes to homogeneity, and, moreover, the rate of a volume ratio of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  phase increases. Consequently, coercive force and magnetization (residual magnetic flux density) increase, and the square shape nature of a demagnetization curve improves.

[0048] Hereafter, the iron machine rare earth alloy magnet of this invention is explained more to a detail.

[0049] As for the iron machine rare earth alloy magnet of this invention, the empirical formula is suitably expressed by  $100(\text{Fe}_{1-m}\text{Tm})_{-x-y-z}\text{Q}_x\text{R}_y\text{M}_z$ . One or more sorts of elements chosen from the group which T becomes from Co and nickel here, one or more sorts of elements chosen from the group which Q becomes from B (boron) and C (carbon), one or more sorts of rare earth metal elements with which R does not contain La and Ce substantially, and M are at least one sort of metallic elements chosen from the group which consists of Ti, Zr, and Hf, and surely contain Ti.

[0050] As for x which specifies a presentation ratio, and y, z and m, it is desirable respectively to satisfy  $10 < x \leq 20$  atom %,  $y < 6 \leq 10$  atom %,  $0.1 \leq z \leq 12$  atom %, and the relation of  $0 \leq m \leq 0.5$ .

[0051] Level with the iron machine rare earth alloy magnet of this invention equivalent to the case where magnetization (residual magnetic flux density) does not add Ti by addition of Ti although the presentation ratio of rare earth elements is under the whole 10 atom % is maintained, or it increases, and the unexpected effectiveness that the square shape nature of a demagnetization curve improves is demonstrated.

[0052] With the iron machine rare earth alloy magnet of this invention, since the size of a soft magnetism phase is detailed, even if each configuration phase joins together by the exchange interaction and iron machine boride and a soft magnetism phase like  $\alpha$ -Fe exist in addition to the  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mold compound phase of hard magnetism, it becomes possible to show the square shape nature of the demagnetization curve which was excellent as the whole alloy.

[0053] The iron machine rare earth alloy magnet of this invention contains suitably the iron machine boride and  $\alpha$ -Fe which have the saturation magnetization of an  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mold compound phase, an EQC, or saturation magnetization higher than it. This iron machine boride is for example,  $\text{Fe}_3\text{B}$  (saturation magnetization 1.5T) and  $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$  (saturation magnetization 1.6T). Here, the saturation magnetization of  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  is about 1.6T, and the saturation magnetization of  $\alpha$ -Fe is 2.1T.

[0054] Usually, although  $\text{R}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$  is generated when the presentation ratio  $x$  of B exceeds 10 atom % and the presentation ratio  $y$  of rare earth elements R is moreover in the range below 8 atom % more than 6 atom %. Even if it is the case where the raw material alloy in such presentation range is used, iron machine borides, such as  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , and  $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ ,  $\text{Fe}_3\text{B}$ , are generable instead of  $\text{R}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$  by adding Ti like this invention. Such iron machine borides are contributed to the improvement in magnetization.

[0055] According to the experiment of this invention person, only when Ti was added, it turned out that unlike the case where the metal of other classes, such as V, Cr, Mn, Nb, and Mo, is added the fall of magnetization does not arise but magnetization improves rather for the first time. Moreover, when Ti was added, compared with other above-mentioned alloying elements, the square shape nature of a demagnetization curve became good especially.

[0056] Moreover, such Ti addition effectiveness is notably demonstrated, when B concentration exceeds 10at(s)%. Hereafter, this point is explained, referring to drawing 1.

[0057] Drawing 1 is a graph which shows the relation of the maximum MAG energy-product (BH) max and boron concentration of the Nd-Fe-B magnet with which Ti is not added. A white bar shows the data of the sample containing 10 - 14at% Nd among a graph, and the black bar shows the data of the sample containing 8 - 10at% Nd. On the other hand, drawing 2 is a graph which shows the relation of the maximum MAG energy-product (BH) max and boron concentration of the Nd-Fe-B magnet with which Ti was added. A white bar shows the data of the sample containing 10 - 14at% Nd among a graph, and the black bar shows the data of the sample containing 8 - 10at% Nd.

[0058] By the sample by which Ti is not added, maximum MAG energy-product (BH) max is falling as boron increases irrespective of the content of Nd exceeding 10at(s)%, so that drawing 1 may show. Extent of this fall is large by the case where the content of Nd is 10 - 14at%. Such an inclination is known from the former and it has been thought desirable in the permanent magnet which makes  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  phase the main phase to set the amount of boron as less than [ 10at% ]. For example, in a U.S. Pat. No. 4,836,868 number, boron concentration indicates a 5 - 9.5at% example, and less than [ more than 4at%12at% ] is taught as range where boron concentration is still more desirable, and it is teaching the range not more than more than 4at%10at% as more desirable range.

[0059] On the other hand, by the sample by which Ti was added, maximum MAG energy-product (BH) max is improving in a certain range in which



boron exceeds 10at(s)% so that drawing 2 may show. This improvement is remarkable especially when the content of Nd is 8 - 10at%.

[0060] Thus, according to this invention, if B concentration exceeds 10at(s)%, it will become possible to acquire the effectiveness which cannot be expected by Ti addition from the Prior-art common sense that magnetic properties deteriorate.

[0061] Next, the manufacture approach of the iron machine rare earth alloy magnet by this invention is explained.

[0062] According to the manufacture approach of this invention, the molten metal of an iron machine alloy which has the aforementioned presentation is cooled in an inert atmosphere, and the quenching alloy which contains an  $R_2Fe_{14}B$  mold compound phase more than the whole 60 volume % by it is produced. The average size of the  $R_2Fe_{14}B$  mold compound phase in a quenching alloy is 80nm or less. If it heat-treats to this quenching alloy if needed, the amorphous substance which remained in the quenching alloy can be crystallized.

[0063] With a desirable operation gestalt, the above-mentioned alloy molten metal is cooled in the ambient atmosphere of 30 or more kPas of pressures. Thereby, even after separating from a cooling roller, in response to the secondary-cooling-of-concrete effectiveness by the controlled atmosphere, it contact to a cooling roller not only quenches an alloy molten metal, but is cooled appropriately.

[0064] It is possible to control the condition of the alloy at the time of separating from a cooling roller by adjusting the rotation peripheral velocity of a cooling roller appropriately in the supercooled liquid condition, after the alloy of a supercooling condition separates from a cooling roller, by the controlled atmosphere, cooling of it is carried out and it is crystallized.

[0065] The secondary-cooling-of-concrete effectiveness by the atmospheric-air controlled atmosphere is explained referring to drawing 3 . Drawing 3 is a graph which shows typically the relation between the elapsed time (Time) from cooling process initiation, and alloy temperature (Temperature). The cooling path b of an alloy in case [ relatively low ] the cooling path a and ambient-gas-pressure force of an alloy in case [ relatively high ] the ambient-gas-pressure force exceeds 30kPa(s) are less than 30kPa(s) is shown in the graph, it combines, and the deposit field of an  $\alpha$ -Fe phase,  $Nd_2Fe_{14}B$  phase, and a  $Fe_{23}B_6$  phase is illustrated.  $T_m$  is the melting point of an alloy here and  $T_g$  is the glass transition temperature of an alloy.

[0066] Since the big secondary-cooling-of-concrete effectiveness by the controlled atmosphere cannot be expected when the pressure of a

controlled atmosphere is low (cooling path b) that drawing 3 shows, rotational speed of a cooling roller is made high and the rate of quenching (primary cooling of concrete) by the cooling roller is relatively made high. After an alloy separates from the front face of a cooling roller, it is relatively cooled at a late rate by the controlled atmosphere (secondary cooling of concrete). The point with which the cooling path b has bent corresponds, when an alloy exfoliates from a cooling roller.

[0067] On the other hand, when the pressure of a controlled atmosphere is relatively high (cooling path a), the cooling (secondary cooling of concrete) effectiveness by the controlled atmosphere becomes strong, and the time amount which passes through the field where Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B phase is generated is shortened. For this reason, growth of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B phase is controlled and that from which detailed Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B phase is obtained is presumed.

[0068] Thus, if the ambient-gas-pressure force is made low so that it may be less than 30kPa, in order that the diameter of crystal grain of the R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B mold compound phase generated in a quenching alloy may make it big and rough, the magnet property finally acquired will deteriorate.

[0069] On the contrary, if the pressure of a controlled atmosphere becomes high too much exceeding ordinary pressure (atmospheric pressure), the effect of the controlled atmosphere wound between an alloy molten metal and a cooling roller will become large, and sufficient cooling by the cooling roller will no longer be attained. Consequently, big and rough alpha-Fe deposits and good hard magnetic property is no longer obtained.

[0070] According to the experiment of this invention person, as for the pressure of a controlled atmosphere, it is desirable at the time of quenching to control by 30 or more kPas moreover below at ordinary pressure (101.3kPa), and it is still more desirable to it to make it the 30 or more kPas range of 90 or less kPa. The more desirable range is 40 or more-kPa 60 or less kPa.

[0071] Under the above-mentioned ambient-gas-pressure force, the range where roll surface peripheral velocity is desirable is 50m/second or less more than 4m (m/second)/second. When roll surface peripheral velocity becomes slower 4m /than a second, the crystal grain of the R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B mold compound phase contained in a quenching alloy will make it big and rough. Consequently, by heat treatment, an R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B mold compound phase may become still larger, and magnetic properties may deteriorate.

[0072] On the other hand, if roll surface peripheral velocity becomes quicker 50m /than a second, it becomes amorphous and an R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B mold

compound phase will be in the condition with a nearly perfect quenching alloy of hardly depositing. Therefore, in heat-of-crystallization processing, grain growth of an R2Fe14B mold compound phase is remarkable, and in order that an organization may ununiformity-ize, improvement in magnetic properties is not attained.

[0073] According to the experiment, the still more desirable range of roll surface peripheral velocity is 5m/second or more 30m/second or less, and the still more desirable range is 5m/second or more 20m/second or less.

[0074] In addition, in this invention, most big and rough alpha-Fe is not deposited in a quenching alloy, and the organization which has a detailed R2Fe14B mold compound phase or the organization which has a detailed R2Fe14B mold compound phase, and the organization where the amorphous phase was intermingled are produced. Thereby, the compound-die permanent magnet of the condition which soft magnetism phases, such as an iron machine boride phase, distributed minutely between hard magnetism phases (grain boundary), or the high performance which exists by the extended state thinly can be obtained after heat treatment. In addition, not only the phase constituted by only the part in which atomic arrangement carried out disordering to the "amorphous phase" in this specification completely but the phase which contains partially the precursor, the microcrystal (size: several nm or less), or the atomic cluster of crystallization shall be included. Specifically, the phase which can identify the crystal structure clearly neither by the X diffraction nor transmission electron microscope observation will be widely called an "amorphous phase."

[0075] If it was going to produce conventionally a quenching alloy which cools the alloy molten metal which has the presentation which is similar so that the target presentation of this invention, and contains an R2Fe14B mold compound phase more than 60 volume %, since the alloy organization where alpha-Fe deposited mostly would be obtained, there was a problem that alpha-Fe will make it big and rough by subsequent heat-of-crystallization processing. If soft magnetism phases, such as alpha-Fe, make it big and rough, a magnet property will deteriorate greatly and the permanent magnet which is equal to practical use will not be obtained at all.

[0076] Like the raw material alloy presentation used especially by this invention, since it was the high amorphous generation ability which boron has when there are comparatively many contents of boron, even if it made the cooling rate of an alloy molten metal late, the crystal phase was hard to be generated. Therefore, if it is going to produce a

rapid solidification alloy with which the cooling rate of an alloy molten metal is fully reduced, and the rate of a volume ratio of an R2Fe14B mold compound phase exceeds 60% according to the conventional technique, many alpha-Fe or its precursor deposited in addition to the R2Fe14B mold compound phase, by subsequent heat-of-crystallization processing, big and rough-ization of an alpha-Fe phase would advance, and the magnet property will have deteriorated greatly.

[0077] In order to have increased the coercive force of a nano composite magnet conventionally from the above thing, the cooling rate of an alloy molten metal was raised, and after changing into the condition that most rapid solidification alloys are occupied with an amorphous phase, common sense that it is desirable forming the organization made detailed by homogeneity by heat-of-crystallization processing from the amorphous phase existed. this should perform crystallization from an amorphous phase by the heat treatment process which is easy to control, in order to obtain a nano composite with the alloy organization which the detailed crystal phase distributed -- \*\* -- it is because it thought.

[0078] For this reason, after producing the rapid solidification alloy which makes an amorphous phase the main phase by adding La excellent in amorphous generation ability into a raw material alloy, and quenching the molten metal of that raw material alloy, Both Nd2Fe14 B phase and an alpha-Fe phase are deposited and grown up by heat-of-crystallization processing. The technique which makes [ about dozens of nm ] any phase detailed is reported (). [ wcChan, ] [ et.al. "THE EFFECTS OF REFRACTORY METALS ON THE MAGNETIC PROPERTIES ] OF alpha-Fe/R2Fe14B-TYPE NANOCOMPOSITES", IEEE, Trans. Magn. No. 5, INTERMAG. 99, Kyongju, Korea pp. 3265-3267, 1999. In addition, this paper is teaching the desirable thing, when that minute amount addition (2at%) of refractory metal elements, such as Ti, raises a magnet property and making the presentation ratio of Nd which is rare earth elements increase from 9.5at(s)% to 11.0at(s)% make detailed both Nd2Fe14 B phase and an alpha-Fe phase. Addition of the above-mentioned refractory metal controls generation of boride (R2Fe 23B3 and Fe3B), and it is performed in order to produce the magnet which consists only of 2 of Nd2Fe14 B phase and an alpha-Fe phase phases.

[0079] On the other hand, in this invention, by work of Addition Ti, the deposit of an alpha-Fe phase can be suppressed at a rapid solidification process, and big and rough-ization of soft magnetism phases, such as iron machine boride in heat-of-crystallization down stream processing and an alpha-Fe phase, can be controlled further.

[0080] According to this invention, using a raw material alloy with

comparatively few (less than [ 9.3at% ]) amounts of rare earth elements, magnetization (residual magnetic flux density) and coercive force are high, and the permanent magnet excellent also in the square shape nature of a demagnetization curve can be manufactured.

[0081] As mentioned above, the increment in coercive force of the magnet by this invention is realized by having controlled big and rough-ization of a soft magnetism phase, depositing and growing up Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B phase preferentially at a cooling process, and making the rate of a volume ratio of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B phase increase by it. moreover, the boron to which the increment in magnetization exists in a rapid solidification alloy by work of Ti -- boride phases, such as ferromagnetic iron machine boride, are generated from a rich nonmagnetic amorphous phase, and it is thought that it was obtained since the rate of a volume ratio of the nonmagnetic amorphous phase which remains after heat-of-crystallization processing was decreased.

[0082] It is desirable to form the organization containing three or more kinds of crystal phases which perform heat-of-crystallization processing and contain an R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B mold compound phase, a boride phase, and an alpha-Fe phase to the quenching alloy obtained as mentioned above if needed. During this organization, the diameter of average crystal grain of an R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B mold compound phase adjusts heat treatment temperature and time amount so that the diameter of average crystal grain of 200nm or less and the boride phase of 10nm or more, and an alpha-Fe phase may be set to 1nm or more 50nm or less. Although the diameter of average crystal grain of an R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B mold compound phase is usually set to 30nm or more, it is set to 50nm or more depending on conditions. The diameter of average crystal grain of soft magnetism phases, such as a boride phase and an alpha-Fe phase, is set to 30nm or less in many cases, and becomes only the magnitude of several nm typically.

[0083] The diameter of average crystal grain of the R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B mold compound phase in a final magnet is larger than the diameter of average crystal grain of an alpha-Fe phase. Drawing 4 shows the metal texture of this magnet in the \*\* type. The detailed soft magnetism phase distributes and exists between big R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B mold compound phases relatively so that drawing 4 may show. Thus, since the average size of a soft magnetism phase is small enough, each configuration phase joins together by the exchange interaction, consequently the magnetization direction of a soft magnetism phase is restrained by the hard magnetism phase even if it is the case that the average size of an R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B mold compound phase is comparatively large, it becomes possible to show the square shape nature of the demagnetization curve which was excellent as

the whole alloy.

[0084] It is thought that it is for combining with the element of the others [ boron / this ] in heat-of-crystallization processing since the amorphous phase which exists in a quenching alloy if the coagulation alloy whose  $R2Fe14B$  mold compound phase, as for the reason boride is easy to be generated as mentioned above when based on the manufacture approach of this invention, occupies most is produced will surely contain boron superfluously, and depositing and becoming easy to grow up. However, if the boron contained in the amorphous phase before heat treatment and other elements join together and the low compound of magnetization is generated, magnetization will fall as the whole magnet.

[0085] According to the experiment of this invention person, only when Ti was added, it turned out that unlike the case where the metal of other classes, such as V, Cr, Mn, Nb, and Mo, is added the fall of magnetization does not arise but magnetization improves rather. Moreover, when M (especially Ti) was added, compared with other above-mentioned alloying elements, the square shape nature of a demagnetization curve became good especially. When controlling generation of the low boride of magnetization from these things, Ti is considered to carry out important work especially. Especially when there are little boron and Ti among the presentation range of the raw material alloy used by this invention in comparison, the iron machine boride phase which has ferromagnetism by heat treatment tends to deposit. In this case, since the rate of a volume ratio of a nonmagnetic amorphous phase which remains after heat-of-crystallization processing decreases as a result of incorporating the boron contained in a nonmagnetic amorphous phase in iron machine boride, and a ferromagnetic crystal phase increases, it is thought that a residual magnetic flux density  $B_r$  improves.

[0086] Hereafter, this point is explained more to a detail, referring to drawing 5 .

[0087] Drawing 5 is drawing showing typically the change of a detailed organization in the crystallization process of the rapid solidification alloy at the time of replacing with Ti and adding Nb etc., when Ti is added. When Ti is added, grain growth of each configuration phase is controlled in the temperature field higher than the temperature to which  $\alpha$ -Fe deposits, and the outstanding hard magnetic property is maintained. On the other hand, when metallic elements, such as Nb, V, and Cr, are added, as a result of grain growth of each configuration phase advancing remarkably in a comparatively high temperature field in which  $\alpha$ -Fe deposits and the switched connection of each configuration phase becoming weaker, the square shape nature of a

demagnetization curve falls greatly.

[0088] First, the case where Nb, Mo, and W are added is explained. In this case, if it heat-treats in the comparatively low temperature field in which alpha-Fe does not deposit, it is possible to obtain the good hard magnetic property excellent in the square shape nature of a demagnetization curve. However, with the alloy which heat-treated at such temperature, it is presumed that the  $R2Fe14B$  mold fine crystal phase distributes and exists in a nonmagnetic amorphous phase, and the configuration of a nano composite magnet is not formed. Furthermore, if it heat-treats at high temperature, an alpha-Fe phase deposits out of an amorphous phase. Unlike the case where Ti is added, after a deposit, this alpha-Fe phase grows rapidly and is made big and rough. For this reason, the switched connection of each configuration interphase becomes weak, and the square shape nature of a demagnetization curve will deteriorate greatly.

[0089] On the other hand, when Ti is added, by heat treatment, the nano composite structure containing an  $R2Fe14B$  mold crystal phase, an iron machine boride phase, an alpha-Fe phase, and an amorphous phase is acquired, and it is made detailed to each configuration phase or homogeneity. Moreover, when Ti is added, growth of an alpha-Fe phase is controlled.

[0090] Since these addition metals dissolve to Fe and combine with Fe in antiferromagnetism when V and Cr are added, magnetization will fall greatly. Moreover, when V and Cr are added, the grain growth accompanying heat treatment is not fully controlled, but the square shape nature of a demagnetization curve deteriorates.

[0091] Thus, only when Ti is added, big and rough-ization of an alpha-Fe phase is controlled appropriately, and it becomes possible to form ferromagnetic iron machine boride. Furthermore, in order for Ti to delay crystallization of Fe primary phase (gamma-Fe which metamorphoses into alpha-Fe behind) at the time of liquid quenching, to consider as the element which makes generation of a supercooled liquid easy and to carry out important work with boron and carbon, It becomes possible to produce the quenching alloy with which an  $R2Fe14B$  mold crystal phase and an amorphous phase are intermingled, without depositing alpha-Fe greatly, even if it makes the cooling rate at the time of quenching an alloy molten metal into the comparatively low value of 102 degrees C/second - about 105 degrees C/second. Especially this is important for low-cost-izing in order to enable adoption of the strip cast method for having been suitable for mass production out of various melt quenching methods.

[0092] As an approach of quenching an alloy molten metal and obtaining a

raw material alloy, the strip cast method for pouring out a molten metal from tundish on a cooling roller directly, without performing control of flow of the molten metal by the nozzle orifice has high productivity, and is an approach that a manufacturing cost is low. In order to make amorphous the molten metal of a R-Fe-B system rare earth alloy in the cooling rate range which can be attained also by the strip cast method, it is usually necessary to add B (boron) more than 10 atom %. Thus, since the Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B three phase circuit which is the others, big and rough  $\alpha$ -Fe, and the soft magnetism phase of un-nature magnetism deposits after performing heat-of-crystallization processing to a quenching alloy when many B is added, a homogeneous fine crystal organization is not obtained. [ phase / amorphous ] Consequently, the rate of a volume ratio of a ferromagnetic phase falls, and the sharp fall of coercive force is invited by the fall of magnetization, and decline in the rate of an abundance ratio of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B phase. However, if Ti is added like this invention, since the phenomenon mentioned above will be observed, magnetization improves unexpectedly.

[0093] In addition, a high thing tends to acquire a more final [ a magnet / be /, rather than the case where a quenching alloy contains many amorphous phases / it / in the condition that many Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B phases are included ] property. As for the rate of a volume ratio of the Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B phase occupied in a rapid solidification alloy, becoming more than 60 volume % is specifically desirable more than the whole one half. The value these 60 volume % is measured by Messbauer spectrum spectroscopy.

[0094] The whole quantity consists of B (boron), or the [reason for limitation of a presentation] Q consists of combination of B and C (carbon). As for the rate rate of an atomic ratio of C to the total amount of Q, it is desirable that it is 0.25, or less.

[0095] If the presentation ratio x of Q becomes below 10 atom %, it becomes difficult to produce the quenching alloy with which an R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B mold crystal phase and an amorphous phase are intermingled, and when the cooling rate at the time of quenching is comparatively low in 10<sup>2</sup> degrees C/second - about 10<sup>5</sup> degrees C/[ a second and ], even if it heat-treats after that, only H<sub>cJ</sub> of less than 480 kA/m will be obtained. Moreover, also in a melt quenching method, it becomes impossible for process costs to adopt the comparatively cheap strip cast method, and the price of a permanent magnet will rise. On the other hand, if the presentation ratio x of Q exceeds 20 atom %, since the rate of an abundance ratio of  $\alpha$ -Fe which has the highest saturation magnetization in a configuration phase to the increase of the rate of



the volume ratio of the amorphous phase in which after heat-of-crystallization processing remains, and coincidence will decrease, a residual magnetic flux density  $B_r$  will fall. It is desirable to set up so that the presentation ratio  $x$  of  $Q$  may exceed 10 atom % and it may consist of the above thing below 20 atom %. The range of the more desirable presentation ratio  $x$  is below 17 atom % more than 10 atom %.

[0096]  $R$  is one or more sorts of elements chosen from the group of rare earth elements ( $Y$  is included). If  $La$  or  $Ce$  exists, since coercive force and square shape nature will deteriorate, it is desirable that  $La$  and  $Ce$  are not included substantially. However, when  $La$  and  $Ce$  (below 0.5 atom %) of a minute amount exist as an impurity mixed unescapable, it is satisfactory on magnetic properties. Therefore, when it contains  $La$  and  $Ce$  below 0.5 atom %, it can be said that neither  $La$  nor  $Ce$  is included substantially.

[0097] As for  $R$ , it is desirable that  $Pr$  or  $Nd$  is included as an essential element, and, more specifically, it may permute a part of the essential element by  $Dy$  and/or  $Tb$ . When the presentation ratio  $y$  of  $R$  becomes under the whole 6 atom %, the compound phase which has the  $R_2Fe_{14}B$  mold crystal structure required for the manifestation of coercive force does not fully deposit, but it becomes impossible to acquire the coercive force  $H_{cJ}$  of 480 or more kA/m. Moreover, if the presentation ratio  $y$  of  $R$  becomes more than 10 atom %, the iron machine boride which has ferromagnetism, and the abundance of  $\alpha$ - $Fe$  will fall. Therefore, as for the presentation ratio  $y$  of rare earth elements  $R$ , it is desirable to adjust the more than range under of 10 atom %, for example, 6 atom %, below to 9.5 atom % more than 6 atom %. The range of more desirable  $R$  is below 9.3 atom % more than 8 atom %, and the range of most desirable  $R$  is below 9.0 atom % more than 8.3 atom %.

[0098] The addition metallic element  $M$  makes  $Ti$  indispensable, and may contain  $Zr$  and/or  $Hf$  further.  $Ti$  is an indispensable element in order to acquire the effectiveness mentioned above, it contributes to the improvement of the improvement in coercive force  $H_{cJ}$  and a residual magnetic flux density  $B_r$ , and the square shape nature of a demagnetization curve, and raises maximum energy product  $(BH)_{max}$ .

[0099] If the presentation ratio  $z$  of a metallic element  $M$  becomes under the whole 0.5 atom %, the effectiveness of  $Ti$  addition will not fully be discovered. On the other hand, if the presentation ratio  $z$  of a metallic element  $M$  exceeds the whole 12 atom %, since the rate of a volume ratio of the amorphous phase in which after heat-of-crystallization processing remains will increase, it is easy to invite the fall of a residual magnetic flux density  $B_r$ . As for the presentation ratio  $z$  of the above

thing to the metallic element M, it is desirable to consider as the range below 12 atom % more than 0.5 atom %. The minimum of the range of more desirable z is 1.0 atoms %, and the upper limit of the range of more desirable z is 8.0 atoms %. Furthermore, the upper limit of the range of desirable z is 6.0 atoms %.

[0100] Moreover, since the amorphous phase which contains Q (for example, boron) superfluously is easy to be formed so that the presentation ratio x of Q is high, it is desirable to make high the presentation ratio z of a metallic element M. It is specifically desirable to adjust a presentation ratio so that  $z/x \geq 0.1$  may be satisfied, and it is more desirable to satisfy  $z/x \geq 0.15$ .

[0101] In addition, in order that Ti may carry out desirable work especially, as for a metallic element M, it is desirable that Ti is surely included. In this case, it is desirable that it is [ of Ti to the whole metallic element M ] 70% or more comparatively (rate of an atomic ratio), and it is still more desirable that it is 90% or more.

[0102] Although Fe occupies the content remainder of an above-mentioned element, even if it permutes a part of Fe by a kind of Co and nickel, or two sorts of transition-metals elements (T), it can obtain desired hard magnetic property. If the amount of permutations of T to Fe exceeds 50%, the high residual magnetic flux density Br beyond 0.7T will not be obtained. For this reason, as for the amount of permutations, it is desirable to limit to 50% or less of range 0% or more. In addition, since the Curie temperature of R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B phase rises while the square shape nature of a demagnetization curve improves by permuting a part of Fe by Co, thermal resistance improves. The range where the amount of Fe permutations by Co is desirable is 40% or less 0.5% or more.

[0103] Next, the desirable operation gestalt of this invention is explained.

[0104] With a [liquid quenching equipment] book operation gestalt, a raw material alloy is manufactured using the quenching equipment shown in drawing 6, for example. In order to prevent oxidation of the raw material alloy containing the rare earth elements R and Fe which are easy to oxidize, an alloy production process is performed in an inert gas ambient atmosphere. As inert gas, rare gas and nitrogen, such as helium or an argon, can be used. In addition, as for nitrogen, it is desirable to use rare gas, such as helium or an argon, in order to tend to react in comparison with rare earth elements R.

[0105] The equipment of drawing 6 held the vacuum or the inert gas ambient atmosphere, and is equipped with the dissolution room 1 and the quenching room 2 of the raw material alloy which can adjust the pressure.

Drawing 6 (a) is a whole block diagram, and drawing 6 (b) is some enlarged drawings.

[0106] As shown in drawing 6 (a), the dissolution room 1 is equipped with the fusion furnace 3 which dissolves the raw material 20 blended so that it might become a desired magnet alloy presentation at an elevated temperature, the hot-water-storing container 4 which has the tapping nozzle 5 at the pars basilaris ossis occipitalis, and the combination feeding equipment 8 for supplying a feed ingredient in a fusion furnace 3, controlling atmospheric penetration. The hot-water-storing container 4 stores the molten metal 21 of a raw material alloy, and has the heating apparatus (un-illustrating) which can maintain the tapping temperature on predetermined level.

[0107] The quenching room 2 is equipped with the rotation cooling roller 7 for carrying out the rapid solidification of the molten metal 21 which came out of the tapping nozzle 5.

[0108] In this equipment, the ambient atmosphere in the dissolution room 1 and the quenching room 2 and its pressure are controlled by the predetermined range. Therefore, controlled atmosphere feed hopper 1b, 2b and 8b, and the flueing openings 1a, 2a, and 8a are formed in the suitable part of equipment. Especially flueing opening 2a is connected to the pump in order to control the absolute pressure in the quenching room 2 within the limits of 30kPa(s) - ordinary pressure (atmospheric pressure).

[0109] A fusion furnace 3 can be tilted and pours in a molten metal 21 suitably in the hot-water-storing container 4 through a funnel 6. A molten metal 21 is heated by non-illustrated heating apparatus in the hot-water-storing container 4.

[0110] The tapping nozzle 5 of the hot-water-storing container 4 is arranged at the septum of the dissolution room 1 and the quenching room 2, and makes the front face of a cooling roller 7 in which it is located caudad flow down the molten metal 21 in the hot-water-storing container 4. The diameter of an orifice of the tapping nozzle 5 is 0.5-2.0mm. With this operation gestalt, when the viscosity of a molten metal 21 is large, although a molten metal 21 stops being able to flow easily in the inside of the tapping nozzle 5, in order to hold the quenching room 2 in the pressure condition lower than the dissolution room 1, differential pressure is formed between the dissolution room 1 and the quenching room 2, and tapping of a molten metal 21 is performed smoothly.

[0111] A cooling roller 7 may be formed from aluminum alloy from the point of thermal conductivity, a copper alloy, carbon steel, brass, W and Mo, and bronze. However, it is desirable to form from the alloy

which contains Cu, Fe or Cu, and Fe from a viewpoint of a mechanical strength and economical efficiency. If a cooling roller is produced with ingredients other than Cu or Fe, since the detachability over the cooling roller of a quenching alloy will worsen, it is [ a possibility that a quenching alloy may coil around a roll ] and is not desirable. The diameter of a cooling roller 7 is 300-500mm. The water-cooled capacity of a water cooler established in the cooling roller 7 is computed and adjusted according to the coagulation latent heat and the amount of tapping per unit time amount.

[0112] According to the equipment shown in drawing 6 , the rapid solidification of a total of the 10kg raw material alloy can be carried out, for example in 10 - 20 minutes. In this way, the formed quenching alloy serves as the alloy thin band (thickness:10-300micrometer and width-of-face:2mm-3mm) (alloy ribbon) 22.

[0113] [Melt quenching method] The molten metal 21 of the raw material alloy expressed with the above-mentioned empirical formula is produced first, and it stores in the hot-water-storing container 4 of the dissolution room 1 of drawing 6 . Next, tapping of this molten metal 21 is carried out from the tapping nozzle 5 on the water-cooled roll 7 in a reduced pressure Ar ambient atmosphere, and contact to a cooling roller 7 quenches it, and it is solidified. It is necessary to use the approach of controlling a cooling rate with high precision as the rapid solidification approach.

[0114] In the case of this operation gestalt, it is desirable to carry out a cooling rate on the occasion of the cooling coagulation of a molten metal 21 in  $1 \times 10^2$  to  $1 \times 10^8$  degrees C/second, and it is still more desirable to carry out in  $1 \times 10^4$  to  $1 \times 10^6$  degrees C/second.

[0115] The time amount by which the molten metal 21 of an alloy is cooled with a cooling roller 7 is equivalent to time amount after an alloy contacts the periphery front face of the rotating cooling roller 7 until it separates, and between them, the temperature of an alloy falls and will be in a supercooled liquid condition. Then, the alloy of a supercooling condition separates from a cooling roller 7, and flies the inside of an inert atmosphere. As a result of heat's being taken by the controlled atmosphere while the alloy is flying with thin band-like one, the temperature falls further. In this invention, since the pressure of a controlled atmosphere is set up within the limits of 30kPa(s) - ordinary pressure, the cooling effectiveness by the controlled atmosphere can become strong, and a Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B mold compound can be deposited and grown up uniformly minutely into an alloy. In addition, when the elements M, such as a suitable quantity of Ti, are not added in

a raw material alloy, in order that alpha-Fe may deposit and grow preferentially, a final magnet property will deteriorate in the quenching alloy which passed through a cooling process which was mentioned above.

[0116] With this operation gestalt, in order to adjust roll surface velocity a second within the limits of 10m /or more 30m/second or less and to heighten the secondary-cooling-of-concrete effectiveness by the controlled atmosphere, the quenching alloy which contains a detailed R2Fe14B mold compound phase with a mean particle diameter of 80nm or less more than 60 volume % is produced by setting the ambient-gas-pressure force to 30 or more kPas.

[0117] In addition, the quenching method of an alloy molten metal used by this invention may not be limited to the above-mentioned piece rolling method, but may be the congruence rolling method, the gas atomizing method, the strip cast method that is an approach of not performing control of flow by the nozzle or the orifice, a cooling method which combined the rolling method and the gas atomizing method further.

[0118] Also in the above-mentioned quenching method, the cooling rate of the strip cast method is comparatively low, and is 102-105 degrees C/second. With this operation gestalt, by adding a suitable quantity of Ti into an alloy, even when based on the strip cast method, the quenching alloy with which the organization which does not contain Fe primary phase occupies most can be formed. Since process costs are below one half extent of other melt quenching methods, the strip cast method is effective when producing a lot of quenching alloys compared with the piece rolling method, and is a technique suitable for fertilization. Since the metal texture containing many Fe primary phases generates even if it forms a quenching alloy using the strip cast method when not adding Element M to a raw material alloy, or when Cr, V, Mn, Mo, Ta, and/or W are added instead of Element Ti, a desired metal texture cannot be formed.

[0119] With [heat treatment] book operation gestalt, heat treatment is performed in an argon ambient atmosphere. Preferably, a programming rate is carried out in 5 degrees C/second - 20 degrees C/second, and at 550-degree-C or more temperature of 850 degrees C or less, 30 seconds or more, after [ 20 or less minutes ] carrying out time amount maintenance, it cools to a room temperature. Of this heat treatment, into an amorphous phase, the fine crystal of a metastable phase deposits and grows and nano composite organization is formed. According to this invention, it is at the initiation time of heat treatment, and since the

detailed Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B mold crystal phase has already existed more than the whole 60 volume %, big and rough-ization of an alpha-Fe phase or other crystal phases is controlled, and each configuration phase other than a Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B mold crystal phase (soft magnetism phase) is made detailed by homogeneity.

[0120] In addition, if heat treatment temperature is less than 550 degrees C, many amorphous phases may remain and after heat treatment may not reach level with sufficient coercive force depending on quenching conditions. Moreover, if heat treatment temperature exceeds 850 degrees C, grain growth of each configuration phase will be remarkable, a residual magnetic flux density Br will fall, and the square shape nature of a demagnetization curve will deteriorate. For this reason, although 550 degrees C or more 850 degrees C or less of heat treatment temperature are desirable, the range of more desirable heat treatment temperature is 570 degrees C or more 820 degrees C or less.

[0121] In this invention, it deposits uniformly [ the Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B mold compound phase of amount sufficient in a quenching alloy ], and minutely for the secondary-cooling-of-concrete effectiveness by the controlled atmosphere. For this reason, even when not daring perform heat-of-crystallization processing to a quenching alloy, the rapid solidification alloy itself can demonstrate sufficient magnet property. Therefore, although heat-of-crystallization processing is not a process indispensable to this invention, in order for it to be improvement in a magnet property to perform this, it is desirable. In addition, it is possible for heat treatment of low temperature to also fully raise a magnet property as compared with the former.

[0122] A heat treatment ambient atmosphere has a desirable inert gas ambient atmosphere in order to prevent oxidation of an alloy. 0. You may heat-treat in the vacuum of 1 or less kPa.

[0123] In the quenching alloy before heat treatment, metastable phases, such as Fe<sub>3</sub> B phase, Fe<sub>23</sub> B<sub>6</sub>, and an R<sub>2</sub>Fe<sub>23</sub>B three phase circuit, may be contained in addition to the R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B mold compound phase and the amorphous phase. In that case, by heat treatment, an R<sub>2</sub>Fe<sub>23</sub>B three phase circuit can disappear, and can carry out crystal growth of the iron machine boride (for example, Fe<sub>23</sub> B<sub>6</sub>) and alpha-Fe which show the saturation magnetization of R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub> B phase, equivalent, or saturation magnetization higher than it.

[0124] Even if a soft magnetism phase like alpha-Fe finally exists in the case of this invention, in order that a soft magnetism phase and a hard magnetism phase may join together magnetically by the exchange interaction, outstanding magnetic properties are demonstrated.

[0125] The diameter of average crystal grain of the  $R_2Fe_{14}B$  mold compound phase after heat treatment needs to be set to 300nm or less which is uniaxial crystal particle size, it is desirable that it is [ 20nm or more ] 150nm or less, and it is still more desirable that it is [ 20nm or more ] 100nm or less. On the other hand, if the diameter of average crystal grain of a boride phase or an  $\alpha$ -Fe phase exceeds 50nm, since the exchange interaction committed to each configuration interphase will become weaker and the square shape nature of a demagnetization curve will deteriorate,  $(BH)_{max}$  will fall. If these diameters of average crystal grain are less than 1nm, it becomes impossible to acquire high coercive force. As for the diameter of average crystal grain of soft magnetism phases, such as a boride phase from the above thing, and an  $\alpha$ -Fe phase, it is desirable that it is [ 1nm or more ] 50nm or less, and it is still more desirable that it is 30nm or less.

[0126] In addition, the thin band of a quenching alloy may be coarsely cut or ground before heat treatment.

[0127] If the obtained magnet is pulverized after heat treatment and magnet powder (magnetic powder) is produced, various bond magnets can be manufactured according to a well-known process from the magnetic powder. When producing a bond magnet, it is mixed with an epoxy resin or Nylon and iron machine rare earth alloy magnetic powder is fabricated by the desired configuration. At this time, other magnetic powder, for example, Sm-Fe-N system magnetic powder, and hard ferrite magnetic powder of a class may be mixed to nano composite magnetic powder.

[0128] Various kinds of rotating machines, such as a motor and an actuator, can be manufactured using an above-mentioned bond magnet.

[0129] When using the \*\*\*\*\* end of this invention for injection-molding bond magnets, it is desirable to grind so that average grain size may be set to 200 micrometers or less, and the mean particle diameter of more desirable powder is 30 micrometers or more 150 micrometers or less. Moreover, when using for compression-molding bond magnets, it is desirable to grind so that grain size may be set to 300 micrometers or less, and the mean particle diameter of more desirable powder is 30 micrometers or more 250 micrometers or less. Still more preferably, it has two peaks in particle size distribution, and mean particle diameter is in 50 micrometers or more 200 micrometers or less.

[0130] In addition, regardless of the shaping approach, the moldability at the time of bond magnet shaping, the corrosion resistance of the bond magnet obtained, and thermal resistance are improvable by performing surface preparation, such as coupling processing, chemical conversion,

and plating, on the surface of powder. Moreover, as well as powdered surface preparation when surface preparation, such as resin paint, and chemical conversion, plating, is performed to the bond magnet front face after shaping, the corrosion resistance and thermal resistance of a bond magnet can be improved.

[0131]

[Example] First, the presentation ratio x of Q and the presentation ratio z of M explain the example and the example of a comparison with which it is satisfied of  $x < 10 < 15$  atom % and  $0.1 < z < 10$  atom %, respectively.

[0132] Weighing capacity was carried out so that a total amount might become 30g using the ingredient of B, C, Fe, Co, Ti, Nd, Pr, Tb, and Dy of 99.5% or more of purity about each of a sample (No.1-No.12) which has the presentation shown in Table 1, and it supplied in the quartz crucible. Here, sample No.1-No.8 are equivalent to the example of this invention, and sample No.9-No.12 are equivalent to the example of a comparison.

[0133]

[Table 1]

		組成 (at%)				口-ル速度	熱処理温度
		Fe	Q	R	M	m/秒	℃
実施例	1	Fe 79	B 11	Nd 9	Ti 1	20.0	660
	2	Fe 78.7	B 10.3	Nd 9	Ti 2	12.0	700
	3	Fe 76.7	B 10.3	Nd 9	Ti 4	9.0	760
	4	Fe 69+Co 3	B 14	Nd 3+Pr 3	Ti 6	9.0	740
	5	Fe 68+Co 3.5	B 7+C 4	Nd 9.5	Ti 8	7.0	780
	6	Fe 78.7	B 10.3	Nd 8+Dy 1	Ti 2	12.0	720
	7	Fe 78.7	B 5+C 5.3	Nd 8+Tb 1	Ti 2	12.0	720
	8	Fe 65.7+Co 10	B 10.3	Nd 9	Ti 5	8.0	720
比較例	9	Fe 81	B 12	Nd 7	—	30.0	660
	10	Fe 80	B 14	Nd 6	—	20.0	680
	11	Fe 80.7	B 10.3	Nd 9	—	25.0	660
	12	Fe 76.7	B 10.3	Nd 11	Ti 2	12.0	710

[0134] In Table 1, it is shown that "B7+C4" of the column currently displayed as "Q" added B (boron) of 7 atom % and C (carbon) of 4 atom %, and it is shown that "Nd3+Pr3" of the column currently displayed as "R" added Nd of 3 atom % and Pr of 3 atom %.

[0135] Since the quartz crucible used for molten metal production has the orifice with a diameter of 0.8mm at the pars basilaris ossis occipitalis, after dissolving within a quartz crucible, the above-mentioned raw material serves as an alloy molten metal, and will be caudad dropped from an orifice. The pressure performed the dissolution



of a raw material using the high-frequency-heating method to the bottom of the argon ambient atmosphere of 1.33kPa(s). In this example, molten metal temperature was set as 1500 degrees C.

[0136] The molten metal was made to blow off to the peripheral face of the copper roll in the location of 0.7mm of lower parts of an orifice by pressurizing the surface of hot water of an alloy molten metal by Ar gas of 26.7kPa(s). A roll rotates at high speed, while the interior is cooled so that the temperature of the peripheral face may be maintained by room temperature extent. For this reason, the alloy molten metal dropped from the orifice will be flown in the peripheral-velocity direction, contacting a roll peripheral surface and heat being taken. Since an alloy molten metal is continuously dropped on a roll peripheral surface through an orifice, the alloy solidified by quenching will have the gestalt of the ribbon (width of face: 2-3mm, thickness:20-50micrometer) prolonged for a long time in thin band-like one.

[0137] In the case of the roll kneader method (the single rolling method) adopted by this example, a cooling rate is prescribed by roll peripheral velocity and the amount of molten metal flowing down per unit time amount. It depends for this amount of molten metal flowing down on the diameter of an orifice (cross section), and the molten-metal-pressure force. In this example, the diameter of 0.8mm and the molten-metal-pressure force were set to 26.7kPa(s), and the flowing-down rate was set for the orifice as a part for about 0.5-1kg/.

[0138] Roll peripheral velocity was considered as the passage of Table 1.

[0139] Next, the quenching alloy of No.1-No.12 was heat-treated in Ar gas. After specifically holding each quenching alloy for 6 minutes with the heat treatment temperature shown in the rightmost column of Table 1, it cooled to the room temperature. Then, the magnetic properties of each sample were measured using the oscillatory type magnetometer. The following table 2 shows this measurement result.

[0140]

[Table 2]

		磁 気 特 性		
		B <sub>r</sub> (T)	H <sub>c</sub> J (kA/m)	(BH) <sub>max</sub> (kJ/m <sup>3</sup> )
実 施 例	1	0.86	490	94
	2	0.85	605	118
	3	0.85	695	111
	4	0.88	520	102
	5	0.84	740	106
	6	0.84	658	101
	7	0.83	682	98
	8	0.87	730	125
比 較 例	9	0.80	22	4
	10	0.69	8	-
	11	0.86	479	80
	12	0.74	955	88

[0141] As shown in Table 2, the magnetic properties of an example were extremely excellent as compared with the magnetic properties of the example of a comparison. Moreover, when Ti was added and the presentation ratio  $y$  of rare-earth-elements R (Nd) separated from the range of  $6 \leq y < 10$  atom %, the Ti addition effectiveness of the formation of homogeneity detailed of an organization was not fully demonstrated, but the fall of a residual magnetic flux density  $B_r$  arose notably.

[0142] Drawing 7 shows the demagnetization curve of the sample (example) of No.2 and No.3, and the sample (example of a comparison) of No.11. The axis of ordinate of the graph of drawing 7 shows magnetization, and the axis of abscissa shows the reinforcement of a demagnetizing field. The square shape nature of the demagnetization curve of an example is very good as compared with the square shape nature of the example of a comparison so that drawing 7 may show. In the case of the example of a comparison, since the diameter of crystal grain is large, it is thought that square shape nature deteriorated.

[0143] Next, the configuration phase was investigated with the characteristic X ray of Cu-K $\alpha$  about each sample of an example. Consequently, in addition to the R2Fe14B phase, existence of a Fe23B6 phase and an  $\alpha$ -Fe phase was checked. On the other hand, in the case of the sample (example of a comparison) of No.9 and No.10, it turned out that the R2Fe14B mold compound phase which is hard magnetism is not checked, but the organization which consists of R2Fe23B3 which is a soft magnetism phase, and  $\alpha$ -Fe is formed. Moreover, although the mixed organization which consists of  $\alpha$ -Fe which is the R2Fe14B phase and soft magnetism phase which are a hard magnetism phase was formed by the sample (example of a comparison) of No.11, ferromagnetic

iron machine boride was not able to be checked.

[0144] Drawing 8 shows the X diffraction pattern after heat treatment of the sample (example) of No.2 and No.3, and the sample (example of a comparison) of No.11. The axis of ordinate of the graph of drawing 8 shows diffraction reinforcement, and the axis of abscissa shows whenever [ angle-of-diffraction ].

[0145] In the example, the metal texture which consisted of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub> B phase, an alpha-Fe phase, and a Fe<sub>23</sub> B<sub>6</sub> phase was formed so that drawing 8 might show. On the other hand, in the example of a comparison, only Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub> B phase and an alpha-Fe phase are observed, but it is thought that B exists superfluously all over an alloy organization.

[0146] In addition, about each sample of No.1-No.8, as a result of investigating the metal texture after heat treatment with a transmission electron microscope, any sample had the nano crystalline structure of 10nm - 25nm or less of diameters of average crystal grain. Moreover, although a part of Ti had permuted by Fe in each configuration phase when the atom probe analyzed the sample of No.2, the great portion of Ti existed in the grain boundary.

[0147] Next, the presentation ratio x of Q and the presentation ratio z of M explain the example with which it is satisfied of  $15 \leq x \leq 20$  atom % and  $3.0 < z < 12$  atom %, respectively, and the example of reference which is not satisfied.

[0148] Weighing capacity was carried out so that a total amount might become 30g g using the ingredient of B, C, Fe, Co, Ti, and Nd of 99.5% or more of purity about each of a sample (No.13-No.19) which has the presentation shown in Table 3, and it supplied in the quartz crucible.

[0149]

[Table 3]

		組成(at%)				引込速度	熱処理温度
		Fe	Q	R	M	m/秒	℃
実施例	13	Fe 68.5	B 15	Nd 8.5	Ti 8	20	680
	14	Fe 70.0+Co 2.5	B 15	Nd 8.5	Ti 4	20	680
	15	Fe 71.5	B 14+C 1	Nd 8.5	Ti 5	12	700
	16	Fe 66.5	B 15	Nd 8.5	Ti 10	25	720
参考例	17	Fe 76.5	B 15	Nd 8.5	—	30	760
	18	Fe 74.5	B 15	Nd 8.5	Ti 2	15	780
	19	Fe 75.5	B 15	Nd 6.5	Ti 3	20	780

[0150] In Table 3, it is shown that "Ti8" of the column currently displayed as "M" added Ti of 8 atom %, and it is shown that the display of "—" has not added Ti.

[0151] The rapid solidification process was performed by the approach

same also about sample No.13-19 as the conditions over the above-mentioned sample No.1-12.

[0152] In this way, any sample was an amorphous alloy when the characteristic X ray of CuKalpha investigated the organization of a quenching alloy which got. The reason which was amorphous has comparatively high B concentration in an alloy, and is because it was easy to make it amorphous.

[0153] Next, the quenching alloy of No.12-No.19 was heat-treated in Ar gas. After specifically holding each quenching alloy for 6 minutes with the heat treatment temperature shown in the rightmost column of Table 3, it cooled to the room temperature. Then, the magnetic properties of each sample were measured using the oscillatory type magnetometer. The following table 4 shows this measurement result.

[0154]

[Table 4]

	磁 気 特 性		
	B <sub>r</sub> (T)	H <sub>c</sub> J (kA/m)	(BH) <sub>max</sub> (kJ/m <sup>3</sup> )
13	0.83	957	111
14	0.79	906	105
15	0.82	826	104
16	0.70	1073	78
17	0.63	197	28
18	0.71	462	56
19	1.0	30	12

[0155] As shown in Table 4, the magnetic properties of the sample of No.13-16 were excellent as compared with the magnetic properties of the sample (example of reference) of No.17-19.

[0156] Drawing 9 shows the demagnetization curve of the sample of No.13 and No.17. The axis of ordinate of the graph of drawing 9 shows magnetization, and the axis of abscissa shows the reinforcement of a demagnetizing field. The square shape nature of the demagnetization curve of the sample of No.13 is very good as compared with the square shape nature of the sample of No.17 so that drawing 9 may show.

[0157] Drawing 10 and drawing 11 show the X diffraction pattern before and behind heat treatment of the sample of No.13 and No.17, respectively.

[0158] In the case of the example which added Ti, with the alloy before heat treatment (as-spun), the diffraction peak which shows crystallinity is not observed so that drawing 10 may show, but after performing heat treatment for 6 minutes at 660 degrees C, the diffraction peak which shows generation of a compound phase with the Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B mold crystal

structure is observed. That reinforcement is not large although the diffraction peak of an alpha-Fe phase is also observed at this time. When heat treatment temperature is 780 degrees C, the reinforcement of the diffraction peak of an alpha-Fe phase is increasing relatively, and it is presumed that the crystallization temperature of an alpha-Fe phase is higher than the crystallization temperature of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B.

[0159] On the other hand, after performing heat treatment for 6 minutes at 600 degrees C as shown in drawing 11 when Ti is not added, the diffraction peak which shows generation of a compound phase with the Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B mold crystal structure was not observed, but the diffraction peak of an alpha-Fe phase was observed clearly. This shows that the alpha-Fe phase is depositing and growing before crystallization of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B phase. When heat treatment temperature is 780 degrees C, the reinforcement of the diffraction peak of an alpha-Fe phase became very strong, and big and rough-ization of an alpha-Fe phase has arisen.

[0160] Thus, when the presentation ratio x of Q is more than 15 atom %, it is desirable to make [ more ] the presentation ratio z of M than 3.0.

[0161] Next, the molten metal which changed quenching ambient pressure and roll surface velocity was cooled about the alloy which has the presentation of Nd<sub>9</sub>Fe<sub>78.7</sub>B<sub>10.3</sub>Ti<sub>2</sub> (at%).

[0162] Since the quartz crucible used for molten metal production has the orifice with a diameter of 0.8mm at the pars basilaris ossis occipitalis, after dissolving within a quartz crucible, the above-mentioned raw material serves as an alloy molten metal, and will be caudad dropped from an orifice. The pressure performed the dissolution of a raw material using the high-frequency-heating method to the bottom of the argon ambient atmosphere of 1.33kPa(s). In this example, molten metal temperature was set as 1500 degrees C.

[0163] It was made to flow down a molten metal to the peripheral face of the copper roll in the location of 0.7mm of lower parts of an orifice by pressurizing the surface of hot water of an alloy molten metal by Ar gas of 26.7kPa(s). Other conditions are the same as that of the case of the example mentioned above almost.

[0164] In this example, as shown in the following table 5, the quenching ambient pressure force, roll surface velocity, and heat treatment temperature were changed.

[0165]

[Table 5]

試料	急冷雰囲気圧 (kPa)	ロール表面速度 (m/秒)	熱処理温度 (°C)
20	40.0	10.0	620
21	35.0	15.0	640
22	40.0	20.0	650
23	80.0	23.0	660
24	60.0	12.0	640
25	40.0	28.0	690
26	10.0	15.0	680
27	40.0	35.0	700
28	40.0	5.0	600

[0166] The characteristic X ray of Cu-K $\alpha$  investigated the organization of the quenching alloy produced by the above-mentioned melt quenching method. By the sample of No.20-25, the Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub> B phase all checked being contained more than the whole 60 volume % by TEM (transmission electron microscope). Moreover, an  $\alpha$ -Fe phase and existence of Fe<sub>23</sub>B<sub>3</sub> were also observed in addition to the Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub> B phase. Drawing 12 shows the X diffraction pattern of the sample of No.21.

The profile indicated to be "as-spun" is the X diffraction pattern of the quenching alloy before heat-of-crystallization processing among drawing 12 . Moreover, the X diffraction pattern after the heat-of-crystallization processing mentioned later is also shown in drawing 12 .

[0167] Although the diffraction peak by Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub> B phase, the  $\alpha$ -Fe phase, and the Fe<sub>23</sub> B<sub>6</sub> phase was checked by the sample of No.26, by the sample of No.27, only the halo pattern was observed and the strong diffraction peak by the  $\alpha$ -Fe phase and few diffraction peaks by Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub> B phase were observed in sample No.28. In addition, in the case of sample No.26, many amorphous phases existed.

[0168] Next, the quenching alloy of No.20-No.26 was heat-treated in Ar gas. After specifically holding each quenching alloy for 6 minutes with the heat treatment temperature shown in the rightmost column of the above-mentioned table 5, it cooled to the room temperature. Then, the magnetic properties of each sample were measured using the oscillatory type magnetometer. The following table 6 shows this measurement result.

[0169]

[Table 6]

試料	磁 気 特 性		
	B <sub>r</sub> (T)	H <sub>cJ</sub> (kA/m)	(BH) <sub>max</sub> (kJ/m <sup>3</sup> )
20	0.89	705	124
21	0.94	650	130
22	0.95	600	126
23	0.88	683	124
24	0.90	670	125
25	0.87	588	120
26	0.83	780	114
27	0.81	754	103
28	0.64	334	38

[0170] As shown in Table 6, by the sample of No.20-25, the hard magnetic property which was excellent in residual magnetic flux density  $B_r \geq 0.85T$ , proper coercive force  $H_{cJ} \geq 480$  kA/m, and maximum energy product  $(BH)_{max} \geq 120$  kJ/m<sup>3</sup> was obtained.

[0171] Drawing 13 shows the demagnetization curve of the sample of No.21, and the sample of No.26. The axis of ordinate of the graph of drawing 13 shows magnetization, and the axis of abscissa shows the reinforcement of a demagnetizing field. The square shape nature of the demagnetization curve of the sample of No.21 is very good as compared with the square shape nature of the sample of No.26 so that drawing 13 R> 3 may show. In the case of the sample of No.26, since the diameter of crystal grain is large, it is thought that square shape nature has deteriorated.

[0172] Next, about each sample of the example after heat treatment, the configuration phase was investigated using the characteristic X ray of Cu-Kalpha, and crystal size was measured using TEM. Consequently, the diameter of average crystal grain of R2Fe14 B phase was in the range of 20-100nm, and the diameter of average crystal grain of an alpha-Fe phase and an iron machine boride phase was in the range of 10-50nm.

[0173] On the other hand, in the case of the sample of No.26 and No.28, the difference was not produced in the class of configuration phase before and after heat treatment, but in the case of sample No.27, in addition to the R2Fe14B mold compound phase, a deposit and growth of an alpha-Fe phase and Fe23 B6 were checked.

[0174] It is desirable to set quenching ambient pressure to 30 or more kPas from the above thing, and when setting a quenching ambient atmosphere to 30 or more kPas, it is desirable to carry out [ second ] roll surface velocity a second in 10m /or more 30m /or less.

[0175]

[Effect of the Invention] According to this invention, the permanent magnet which demonstrates the magnetic properties in which coercive

force and magnetization were enough highly excellent is obtained by performing quenching of the alloy molten metal which added Ti, reducing the amount of rare earth elements required for a magnet.

[0176] Moreover, in case a quenching alloy is produced by adding Ti using a melt quenching method according to this invention, even if it reduces a cooling rate, the deposit of the alpha-Fe phase at the time of a liquid cooling process is controlled. Therefore, a cooling rate is comparatively slow like the strip cast method, and since it becomes possible to use the melt quenching method suitable for fertilization, it is very effective in reduction of a manufacturing cost.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the graph which shows the relation of the maximum MAG energy-product (BH) max and boron concentration of the Nd-Fe-B nano composite magnet with which Ti is not added. A white bar shows the data of the sample containing 10 - 14at% Nd among a graph, and the black bar shows the data of the sample containing 8 - 10at% Nd.

[Drawing 2] It is the graph which shows the relation of the maximum MAG energy-product (BH) max and boron concentration of the Nd-Fe-B nano composite magnet with which Ti was added. A white bar shows the data of the sample containing 10 - 14at% Nd among a graph, and the black bar shows the data of the sample containing 8 - 10at% Nd.

[Drawing 3] It is drawing showing the secondary-cooling-of-concrete effectiveness by the atmospheric-air controlled atmosphere. An axis of abscissa shows the elapsed time (Time) from cooling process initiation, and the axis of ordinate shows the temperature (Temperature) of the alloy currently cooled.



[Drawing 4] It is the mimetic diagram showing the  $R2Fe14B$  mold compound phase and (Fe, Ti)-B phase in a magnet by this invention.

[Drawing 5] When Ti is added, it is drawing showing typically the change of a detailed organization in the crystallization process of the rapid solidification alloy at the time of replacing with Ti and adding Nb etc.

[Drawing 6] (a) is the sectional view showing the whole equipment example of a configuration used for the approach of manufacturing the quenching alloy for the iron machine rare earth alloy magnet by this invention, and (b) is an enlarged drawing of a part with which rapid solidification is performed.

[Drawing 7] It is the graph which shows the demagnetization curve of the sample (example) of No.2 and No.3, and the sample (example of a comparison) of No.11.

[Drawing 8] It is the graph which shows the X diffraction pattern after heat treatment of the sample of No.2 and No.3, and the sample of No.11.

[Drawing 9] It is the graph which shows the demagnetization curve of the sample of No.14 and No.19.

[Drawing 10] It is the graph which shows the X diffraction pattern before and behind heat treatment of No.14.

[Drawing 11] It is the graph which shows the X diffraction pattern before and behind heat treatment of the sample of No.19.

[Drawing 12] It is the graph which shows the X diffraction pattern in the quenching alloy (before heat-of-crystallization processing) of the sample of No.21, and the X diffraction pattern after heat-of-crystallization processing (640-degree-C 6 minutes). An axis of ordinate is the reinforcement (Intensity) of a diffraction peak, and an axis of abscissa is whenever [ angle-of-diffraction ].

[Drawing 13] It is the graph which shows the demagnetization curve of the sample of No.21, and the sample of No.26.

[Description of Notations]

1b, 2b, 8b and 9b Controlled atmosphere feed hopper

1a, 2a, 8a, and 9a Flueing opening

1 Dissolution Room

2 Quenching Room

3 Fusion Furnace

4 Hot-Water-Storing Container

5 Tapping Nozzle

6 Funnel

7 Rotation Cooling Roller

21 Molten Metal

22 Alloy Thin Band

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

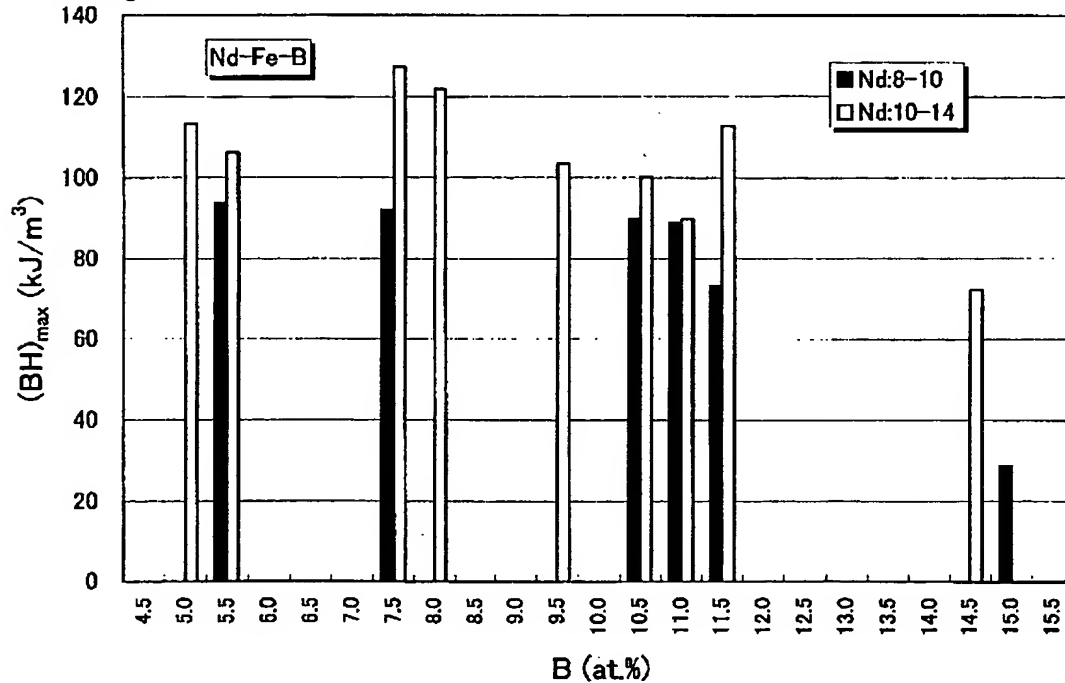
3.In the drawings, any words are not translated.

---

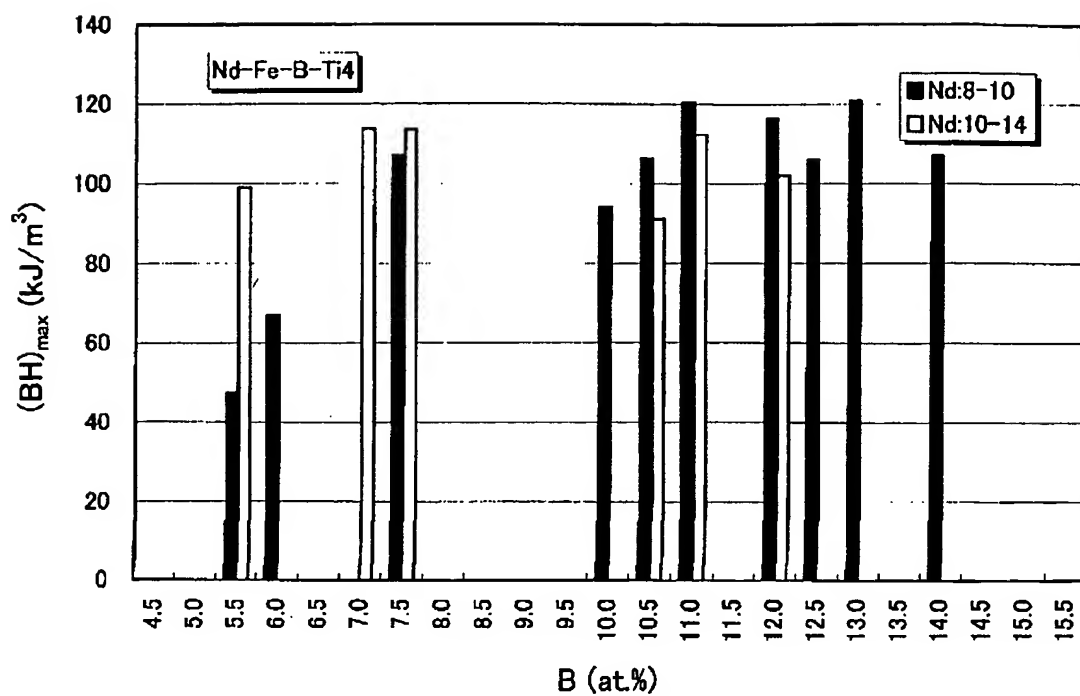
## DRAWINGS

---

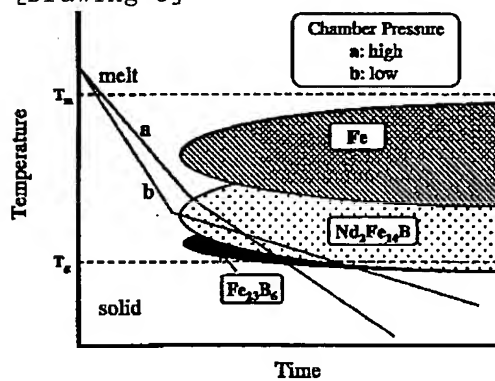
[Drawing 1]



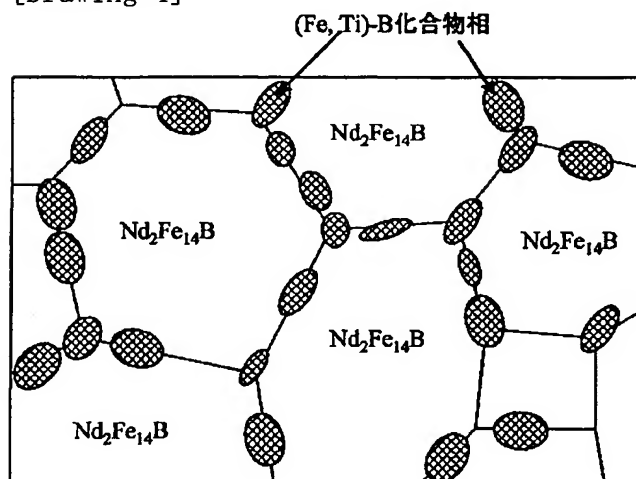
[Drawing 2]



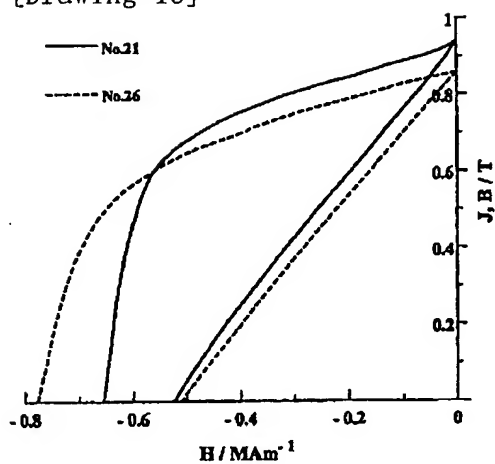
[Drawing 3]



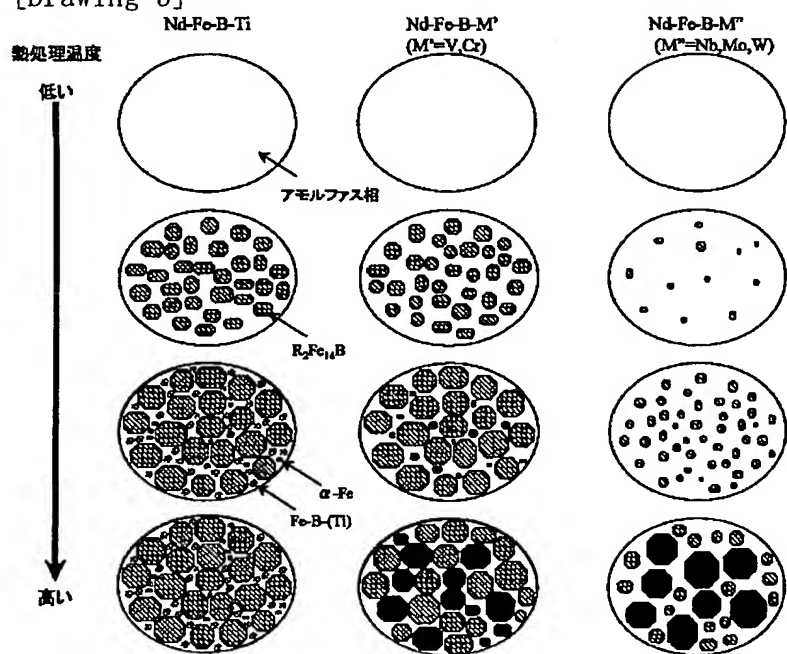
[Drawing 4]



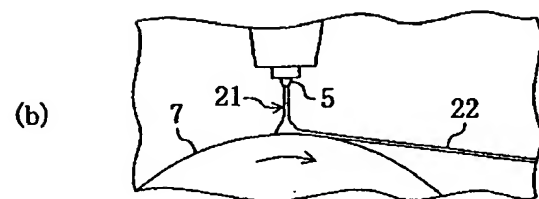
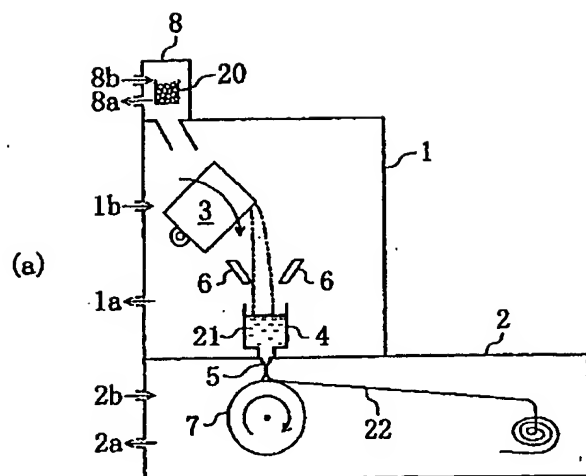
[Drawing 13]



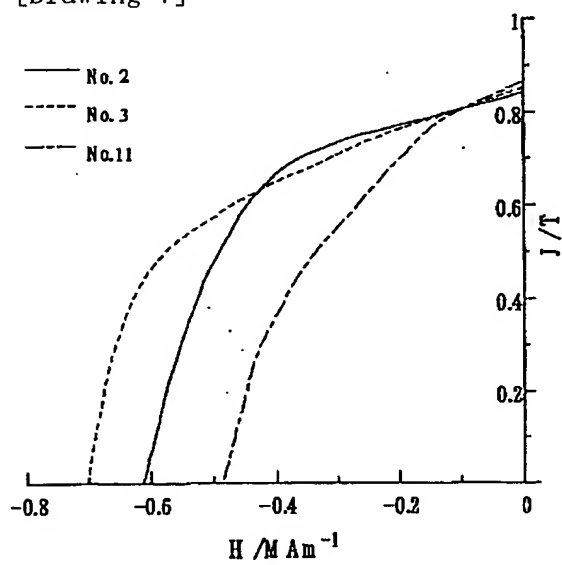
[Drawing 5]



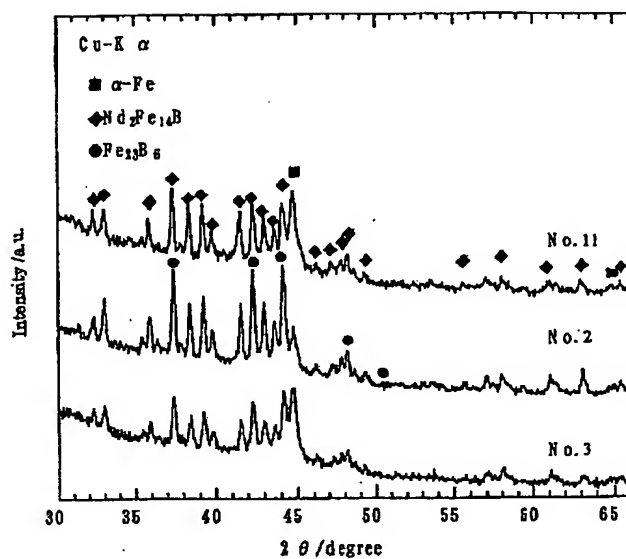
[Drawing 6]



[Drawing 7]



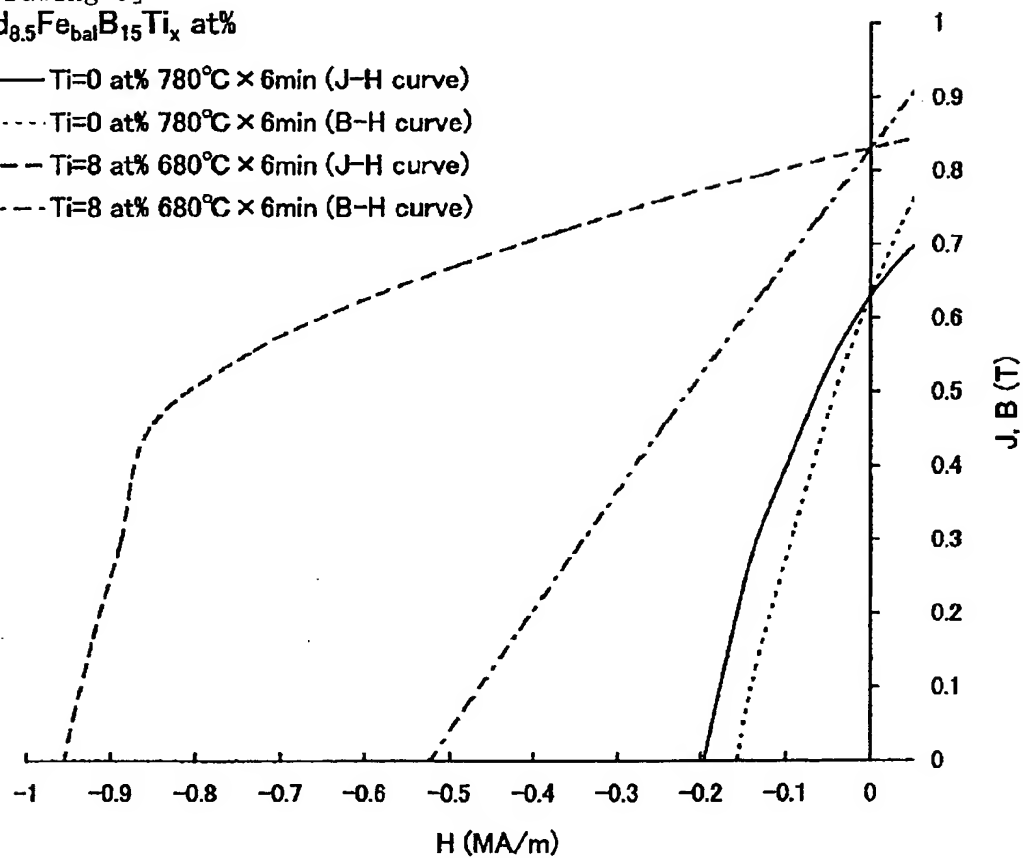
[Drawing 8]



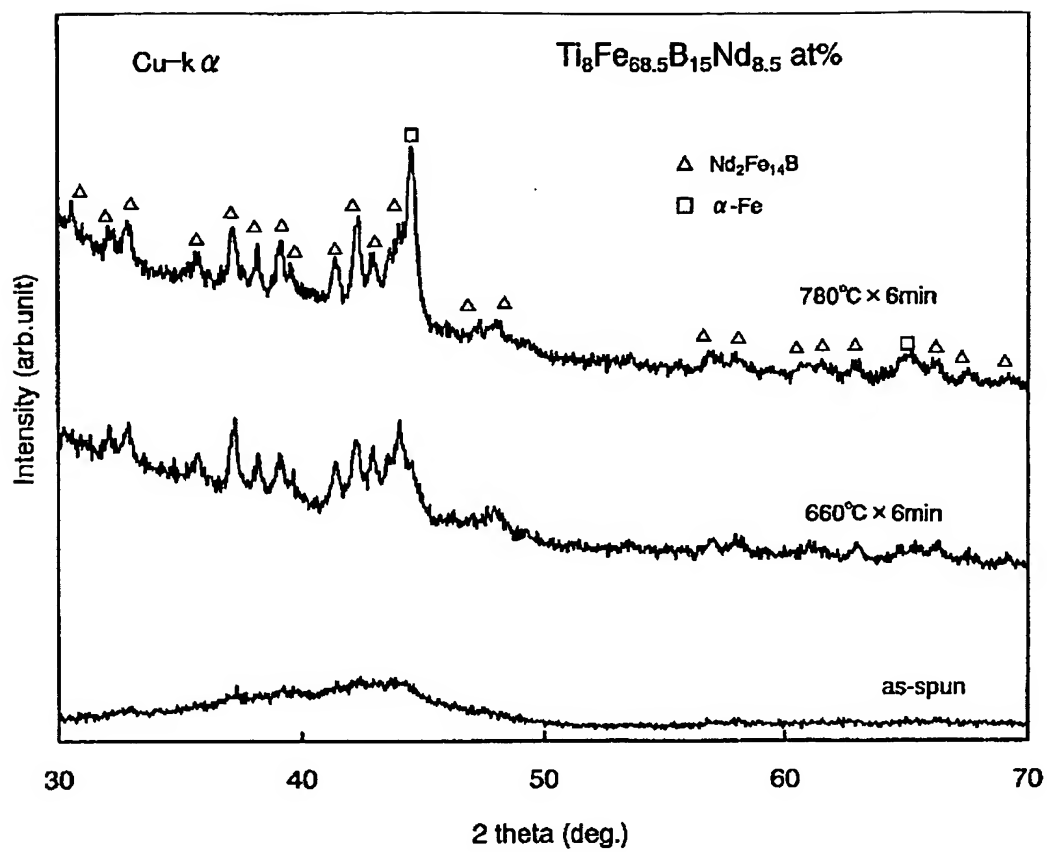
[Drawing 9]

$\text{Nd}_{8.5}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{B}_{15}\text{Ti}_x$  at%

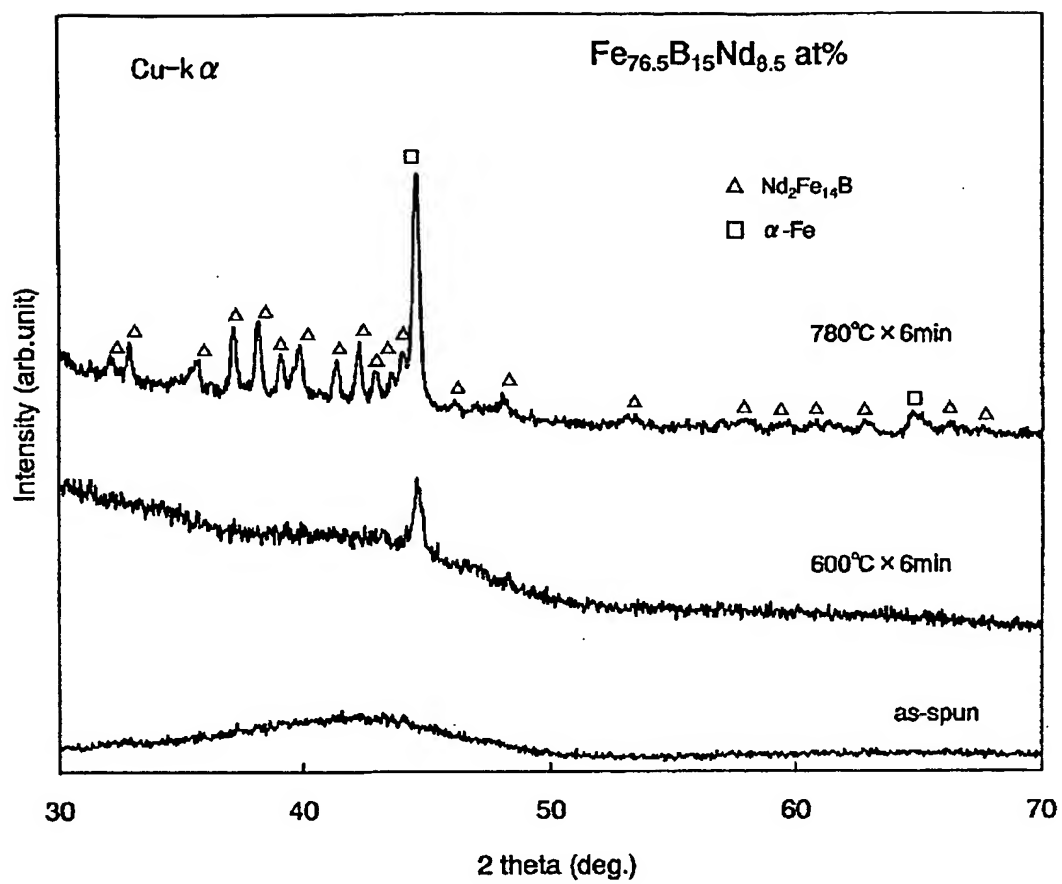
- $\text{Ti}=0$  at%  $780^\circ\text{C} \times 6\text{min}$  (J-H curve)
- .....  $\text{Ti}=0$  at%  $780^\circ\text{C} \times 6\text{min}$  (B-H curve)
- $\text{Ti}=8$  at%  $680^\circ\text{C} \times 6\text{min}$  (J-H curve)
- $\text{Ti}=8$  at%  $680^\circ\text{C} \times 6\text{min}$  (B-H curve)



[Drawing 10]

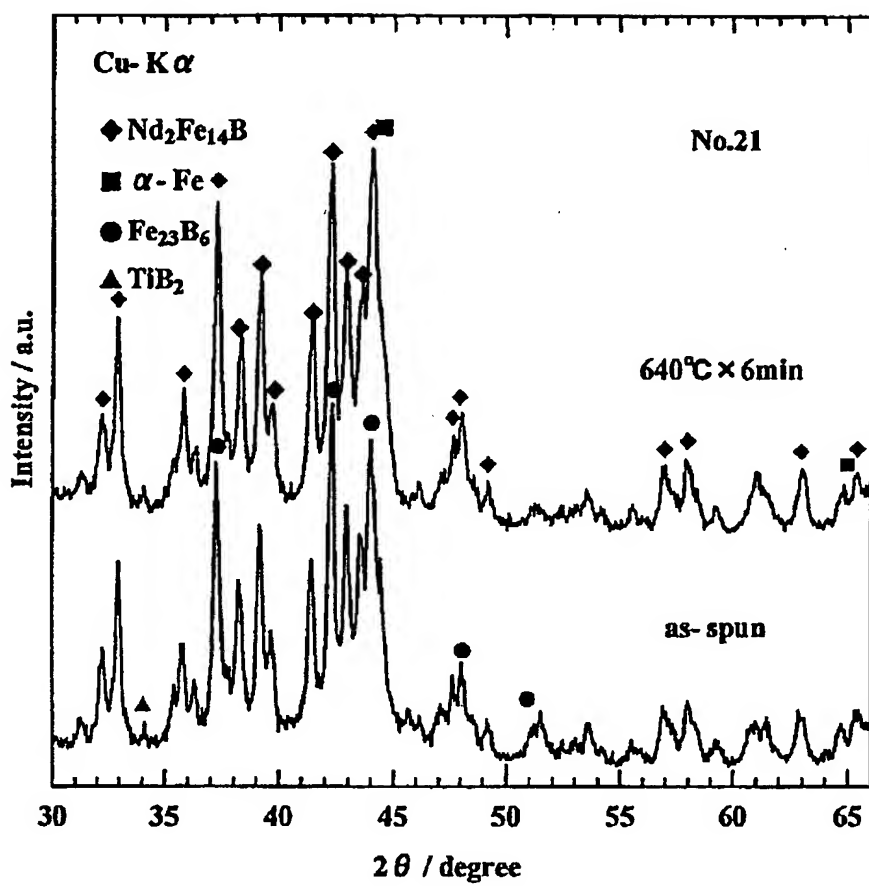


[Drawing 11]



[Drawing 12]





[Translation done.]